

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

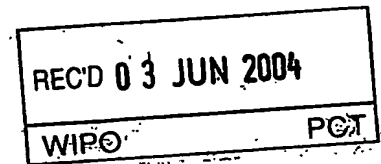
13. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    4 月 2 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 1 2 4 0 2 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 1 2 4 0 2 6 ]



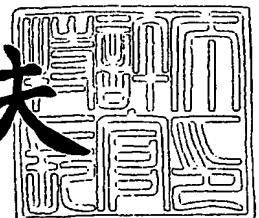
出 願 人                      鐘 淵 化 学 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年    5 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-5065

【提出日】 平成15年 4月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03F 7/004

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1

    【氏名】 岡田 好史

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 1 - 1

    【氏名】 山中 俊夫

【特許出願人】

    【識別番号】 000000941

    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100080034

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 原 謙三

    【電話番号】 06-6351-4384

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 003229

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 0117952

【プルーフの要否】 要

## 【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性ドライフィルムレジスト、並びにその利用

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

必須成分として、(A) 感光性イミド (メタ) アクリルシロキサンオリゴマーおよび (B) 不飽和二重結合を 2 個以上有する (メタ) アクリル系化合物を含んでおり、

上記 (A) 感光性イミド (メタ) アクリルシロキサンオリゴマー 100 重量部に対して、上記 (B) (メタ) アクリル系化合物を 5～200 重量部の範囲内で含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 【請求項 2】

上記 (A) 感光性イミド (メタ) アクリルシロキサンオリゴマーは、イミドシロキサンオリゴマーと、2 重結合を有するエポキシ化合物とを反応させて得られるものであり、

上記イミドシロキサンオリゴマーは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させた後にイミド化して得られるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

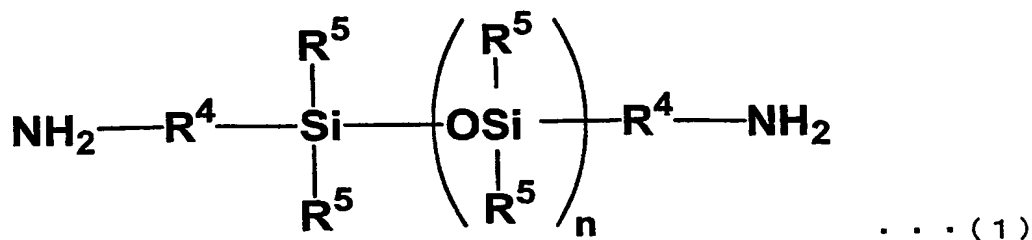
## 【請求項 3】

上記ジアミンとして、少なくとも、シロキサンジアミンが用いられることを特徴とする請求項 2 に記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項 4】

上記シロキサンジアミンとして、少なくとも、次に示す式 (1)

## 【化 1】



(ただし、式中 $R^4$ は $-C_pH_{2p}-$ または $-C_6H_4-$ であり、 $R^5$ はメチル基、エチル基またはフェニル基であり、 $p$ は1～6の何れかの整数であり、 $n$ は2～50の何れかの整数である。)

で示されるジアミノポリシロキサンが用いられることを特徴とする請求項3に記載の感光性樹脂組成物。

#### 【請求項5】

上記ジアミンとしてジアミノポリシロキサンを用いる場合、上記ジアミンの合計を100モル%としたときに、上記ジアミノポリシロキサンが5～70モル%の範囲内で用いられることを特徴とする請求項3または4に記載の感光性樹脂組成物。

#### 【請求項6】

上記ジアミンとして、さらに、フェノール性水酸基を有するジアミン、またはカルボキシル基を有するジアミンが用いられることを特徴とする請求項2ないし5の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物。

#### 【請求項7】

上記ジアミンとしてフェノール性水酸基を有するジアミンを用いる場合には、上記ジアミンの合計100モル%に対して、テトラカルボン酸二無水物の合計を50～95モル%の範囲内とすることを特徴とする請求項6に記載の感光性樹脂組成物。

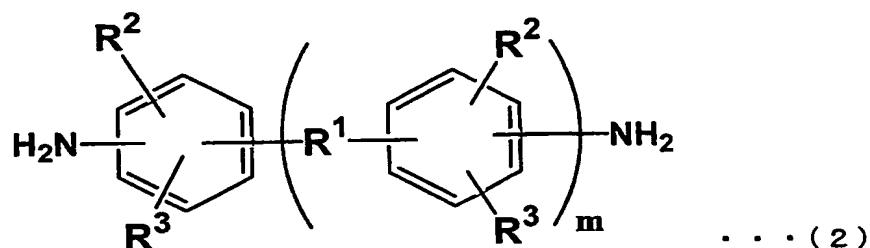
#### 【請求項8】

上記ジアミンとしてカルボキシル基を有するジアミンを用いる場合には、上記テトラカルボン酸二無水物の合計100モル%に対して、ジアミンの合計を50～95モル%の範囲内とすることを特徴とする請求項6に記載の感光性樹脂組成物。

#### 【請求項9】

上記フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するジアミンとしては、次に示す式(2)

## 【化2】



(ただし、式中 $R^1$ は、直接結合または $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$ 、 $-C_6H_4-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ から選択される二価の基であり、 $R^2$ は $-OH$ または $-COOH$ であり、 $R^3$ は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を示す。)

で示される芳香族ジアミン化合物が用いられることを特徴とする請求項6、7または8に記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項10】

さらに、(C) 副成分として難燃剤を含んでいることを特徴とする請求項1ないし9の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項11】

上記難燃剤は、上記(A) 感光性イミド(メタ) アクリルシロキサンオリゴマー100重量部および上記(B) (メタ) アクリル系化合物を5~200重量部に対して、5~200重量部の範囲内で含むことを特徴とする請求項10に記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項12】

上記難燃剤が、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスファゼン化合物、ホスフィンオไซด์、ホスフィン、含ハロゲンリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン(メタ) アクリル系化合物、オルガノポリシロキサン化合物から選択される少なくとも1種以上の化合物であることを特徴とする請求項10または11に記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項13】

さらに、(C) 副成分として、エポキシ樹脂、光反応開始剤、増感剤、光重合

助剤から選択される少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1 ないし 1 2 の何れか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 1 4】

請求項 1 ないし 1 3 の何れか 1 項に記載の感光性樹脂組成物から製造される感光性ドライフィルムレジスト。

【請求項 1 5】

請求項 1 ないし 1 3 の何れか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成される感光性カバーレイフィルムを備えているフレキシブルプリント基板。

【請求項 1 6】

請求項 1 4 に記載の感光性ドライフィルムレジストを感光性カバーレイフィルムとして用いるフレキシブルプリント基板。

【請求項 1 7】

請求項 1 4 に記載の感光性ドライフィルムレジストからなる層を備えるとともに、

感光性ドライフィルムレジストの表面を保護する保護フィルム、および感光性ドライフィルムレジストを支持する支持体フィルムの少なくとも一方を備えることを特徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性ドライフィルムレジスト、並びにその利用に関するものであり、特に、十分な機械強度を有しつつ、耐熱性に優れ、さらに加工性、接着性に優れ、製造工程の簡潔化が可能な感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性ドライフィルムレジスト、並びにその利用に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が急速に進んでおり、それに伴い電子部品の小型化や軽量化が求められている。このため、電子部品を実装する

配線板も通常のリジッドプリント配線板に比べ、可撓性のあるフレキシブルプリント配線板（以下FPCという）が従来にも増して注目され急激に需要を増している。

#### 【0003】

ところで、このFPCには導体面を保護する目的で表面にカバーレイフィルムと呼ばれる高分子フィルムが貼り合わされている。このカバーレイフィルムを導体面の表面に接着する方法としては、カバーレイフィルム的一方の表面を所定の形状に加工し、この表面に接着剤をつけ、これをFPCに重ねて、位置合わせをした後、プレス等で熱圧着する方法が一般的である。しかしながら、ここで用いられる接着剤は、エポキシ系接着剤やアクリル系接着剤等が主流であり、半田耐熱性や高温時の接着強度などの耐熱性が低かったり、可撓性に乏しかったりする。そのため、カバーレイフィルムとして用いられるポリイミドフィルムの性能を充分活かすことができなかった。

#### 【0004】

また、上記エポキシ系接着剤やアクリル系接着剤を用いて、カバーレイフィルムをFPCに貼り合わせる場合、貼り合わせる前のカバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に一致する穴や窓を開ける加工をしておく必要がある。すなわち、カバーレイフィルムは回路に応じたパターンに加工されていなければならない。しかしながら、カバーレイフィルムは薄いために穴等を開ける加工が困難だけでなく、カバーレイフィルムの穴等を、FPCの端子部や部品との接合部に合わせる位置合わせはほとんど手作業に近い。そのため、作業性および位置精度が悪くまたコストも高いものとなっていた。

#### 【0005】

そこで、従来、上記作業性や位置精度を改善してコストの低減を図ることを目的として、感光性組成物を導体面に塗布し保護層を形成する方法や、感光性カバーレイフィルム（感光性ドライフィルムレジストとも呼ばれる）の開発がなされている。しかしながら、上記感光性カバーレイフィルムの主成分としては、アクリル系の樹脂が用いられているため、当該感光性カバーレイフィルムの耐熱温度やフィルムの脆性も十分ではない。このため、耐熱性やフィルムの機械的強度を

向上させる目的として、上記感光性カバーレイフィルムの主成分として、感光性ポリイミドを用いる技術が提案されている。

#### 【0006】

上記感光性ポリイミドの具体的な例としては、(1) エステル結合を介してメタクロイル基を導入した感光性ポリイミド (例えば、特許文献1～2 参照) や (2) メタクロイル基を有するアミン化合物あるいはジイソシアネート化合物をポリアミド酸のカルボキシル基部位に導入した感光性ポリイミド (例えば、特許文献3～7 参照) が知られている。

#### 【0007】

ところで、(3) シロキサン構造を有する感光性ポリイミド (例えば、特許文献8～10 参照) を含む感光性樹脂組成物は、耐熱性、加工性に優れていることが知られている。さらに、感光性カバーレイフィルムとして、(4) シロキサン構造を有する感光性ポリイミドとエポキシ化合物とを反応させたエポキシ変性ポリイミドを用いた感光性カバーレイフィルム (特許文献11 参照) が知られている。上記感光性カバーレイフィルムは、電気絶縁性、半田耐熱性、造膜性、可撓性に優れている。

#### 【0008】

また、シロキサン構造を有していないが、半田耐熱性、耐薬品性、造膜性、電気絶縁性および可撓性に優れたソルダーレジスト膜として、(5) 高分子側鎖中にビニルエーテル基を有する光硬化性ポリイミド樹脂を含有するソルダーレジスト膜が知られている (特許文献12 参照)。このソルダーレジスト膜は、非常に薄い膜厚で、優れた半田耐熱性、耐薬品性、造膜性、電気絶縁性および可撓性を実現することができる。

#### 【0009】

##### 【特許文献1】

特公昭55-30207号公報 (特開昭45-115541号公報、昭和49 (1974) 年11月5日公開)

#### 【0010】

##### 【特許文献2】



特公昭55-41422号公報 (特開昭51-40922号公報、昭和51 (1976) 年4月6日公開)

【0011】

【特許文献3】

特開昭54-145794号公報 (昭和54 (1979) 年11月14日公開)

【0012】

【特許文献4】

特開昭59-160140号公報 (昭和59 (1984) 年9月10日公開)

【0013】

【特許文献5】

特開平03-170547号公報 (平成3 (1991) 年7月24日公開)

【0014】

【特許文献6】

特開平03-186847号公報 (平成3 (1991) 年8月14日公開)

【0015】

【特許文献7】

特開昭61-118424号公報 (昭和61 (1986) 年6月5日公開)

【0016】

【特許文献8】

特開平10-733号公報 (平成10 (1998) 年1月6日公開)

【0017】

【特許文献9】

特開平7-242820号公報 (平成7 (1995) 年9月19日公開)

【0018】

【特許文献10】

特開2002-6490号公報 (平成14 (2002) 年1月9日公開)

【0019】

【特許文献11】

特開 2001-335619 号公報 (平成 13 (2001) 年 12 月 4 日公開

)

#### 【0020】

##### 【特許文献 12】

特開平 6-27667 号公報 (平成 6 (1994) 年 2 月 4 日公開)

#### 【0021】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上述した何れの従来の技術においても、それぞれ次に示すような課題を有している。そのため、その用途によっては、十分な実用性を発揮できない可能性がある。

#### 【0022】

まず、上記 (1)・(2) の技術で得られる感光性ポリイミドは、ポリアミド酸の状態で FPC に積層し、露光・現像した後、イミド化する工程を経るため、イミド化反応のために 250℃ 以上の温度を FPC にかける必要がある。すなわち、この技術では、感光性ポリイミドを得るために前駆体であるポリアミド酸をイミド化する必要が生じるが、このとき 250℃ 以上の高温にポリアミド酸を長時間曝さなければならない。そのため、銅箔または感光性ポリイミド以外の部分が劣化する場合がある。また、感光性ポリイミドの種類によってはアクロイル基を熱により除去する必要があるが、その際に膜厚減少が大きくなることもある。

#### 【0023】

また、(3) の技術では、シロキサン構造を有する感光性ポリイミドを含む感光性樹脂組成物を用いているため、上述した様々な利点があるが、この技術は、主に FPC とカバーレイフィルムとを積層する際の接着剤に関する技術であって、フィルム状の感光性ドライフィルムレジストとして用いる技術ではない。

#### 【0024】

一方、(4) の技術で用いられているエポキシ変性ポリイミドは、5000～100000 の範囲内の分子量が好ましく、実施例では 6000 前後の分子量のものが用いられている。このような分子量の感光性ポリイミドを用いることで、優れた物性の感光性カバーレイフィルムを用いることができる。ただし、加

工性等の観点から、より分子量の低い感光性ポリイミドを用いることにより、現像溶液への溶解性が向上し現像時間の短縮ができる、基材への貼り合わせ温度を低下することができるといった好ましい用途があるが、(4)の技術は、このような用途には十分対応できない場合がある。

#### 【0025】

さらに、(5)の技術も、上述した様々な利点があるが、上記光硬化性ポリイミド樹脂を用いた感光性樹脂組成物は希釈剤を必須成分とするため、FPCに塗布後、上記希釈剤を除去する工程が含まれる。これにより、FPCの製造工程が煩雑になるという問題がある。

#### 【0026】

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、十分な機械強度を有しつつ、耐熱性に優れ、さらに加工性、接着性に優れ、製造工程の簡潔化が可能で、イミド化が不要な感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性ドライフィルムレジスト並びにその利用方法を提供することにある。

#### 【0027】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討した結果、必須成分として、(A)感光性イミド(メタ)アクリルシロキサンオリゴマーと、(B)不飽和二重結合を2個以上有する(メタ)アクリル系化合物とを含み、かつ、これら各成分の配合比を所定の範囲内に規定することで、より優れた物性の感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジストが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0028】

すなわち、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、上記の課題を解決するために、必須成分として、(A)感光性イミド(メタ)アクリルシロキサンオリゴマーおよび(B)不飽和二重結合を2個以上有する(メタ)アクリル系化合物を含んでおり、上記(A)感光性イミド(メタ)アクリルシロキサンオリゴマー100重量部に対して、上記(B)(メタ)アクリル系化合物を5～200重量部の範囲内で含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

## 【0029】

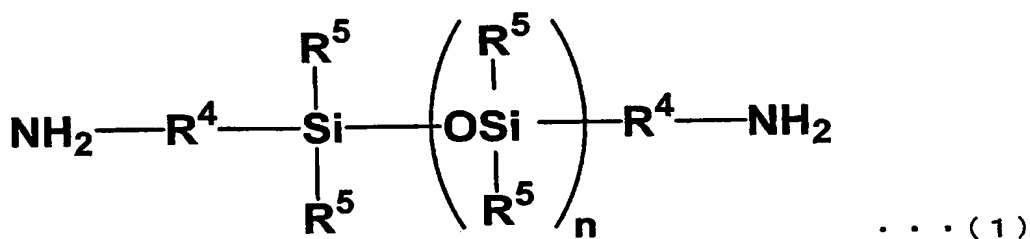
上記感光性樹脂組成物においては、上記（A）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーは、イミドシロキサンオリゴマーと、2重結合を有するエポキシ化合物とを反応させて得られるものであり、上記イミドシロキサンオリゴマーは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させた後にイミド化して得られるものであることが好ましい。

## 【0030】

さらに、上記ジアミンとして、少なくとも、シロキサンジアミンが用いられることが好ましく、このシロキサンジアミンとして、少なくとも、次に示す式（1）

## 【0031】

【化3】



## 【0032】

（ただし、式中 $\text{R}^4$ は $-\text{C}_p\text{H}_{2p}-$ または $-\text{C}_6\text{H}_4-$ であり、 $\text{R}^5$ はメチル基、エチル基またはフェニル基であり、 $p$ は1～6の何れかの整数であり、 $n$ は2～50の何れかの整数である。）

で示されるジアミノポリシロキサンが用いられることがより好ましい。

## 【0033】

また、上記ジアミンとしてジアミノポリシロキサンを用いる場合、上記ジアミンの合計を100モル%としたときに、上記ジアミノポリシロキサンが5～70モル%の範囲内で用いられることが好ましい。

## 【0034】

さらに、上記ジアミンとして、フェノール性水酸基を有するジアミン、またはカルボキシル基を有するジアミンが用いられることが好ましい。このとき、上記

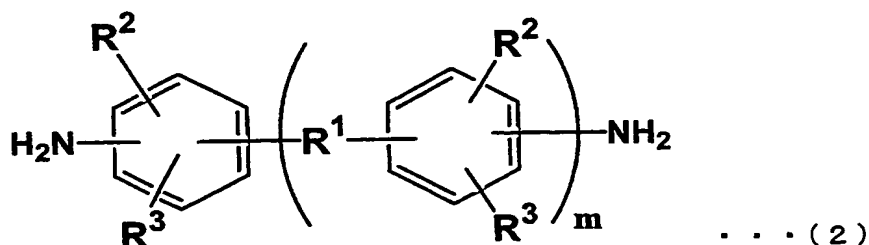
ジアミンとしてフェノール性水酸基を有するジアミンを用いる場合には、上記ジアミンの合計100モル%に対して、テトラカルボン酸二無水物の合計を50～95モル%の範囲内とすることが好ましく、上記ジアミンとしてカルボキシル基を有するジアミンを用いる場合には、上記テトラカルボン酸二無水物の合計100モル%に対して、ジアミンの合計を50～95モル%の範囲内とすることが好ましい。

## 【0035】

上記フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するジアミンとしては、次に示す式(2)

## 【0036】

【化4】



## 【0037】

(ただし、式中 $\text{R}^1$ は、直接結合または $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ から選択される二価の基であり、 $\text{R}^2$ は $-\text{OH}$ または $-\text{COOH}$ であり、 $\text{R}^3$ は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を示す。)

で示される芳香族ジアミン化合物が用いられることが好ましい。

## 【0038】

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、さらに、(C) 副成分として難燃剤を含んでいることが好ましく、上記難燃剤は、上記(A) 感光性イミド(メタ) アクリルシロキサンオリゴマー100重量部および上記(B) (メタ) アクリル系化合物を5～200重量部に対して、5～200重量部の範囲内で含むことが好ましい。

## 【0039】

上記難燃剤としては、例えば、リン酸エステル、縮合リン酸エステル、亜リン酸エステル、ホスファゼン化合物、ホスフィンオサイド、ホスフィン、含ハロゲンリン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル、含ハロゲン（メタ）アクリル系化合物、オルガノポリシロキサン化合物から選択される少なくとも1種以上の化合物を好ましく用いることができる。

## 【0040】

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、さらに、(C) 副成分として、エポキシ樹脂、光反応開始剤、増感剤、光重合助剤から選択される少なくとも一種を含有することが好ましい。

## 【0041】

本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、上記の感光性樹脂組成物から製造されるものである。

## 【0042】

本発明の主な利用方法としては、例えば、上記感光性樹脂組成物を用いて形成される感光性カバーレイフィルムを備えているフレキシブルプリント基板や、上記感光性ドライフィルムレジストを感光性カバーレイフィルムとして用いるフレキシブルプリント基板を挙げることができる。また、上記感光性ドライフィルムレジストからなる層を備えるととともに、感光性ドライフィルムレジストの表面を保護する保護フィルム、および感光性ドライフィルムレジストを支持する支持体フィルムの少なくとも一方を備える積層体も本発明の利用方法に含まれる。

## 【0043】

上記構成によれば、感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーは、既にイミド化したものを用いるとともに、所定の範囲内でこれに（メタ）アクリル系化合物を配合している。そのため、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のようにイミド化する必要がなく、250℃以上の高温に長時間曝す必要がなくなる。そのため、銅箔あるいはポリイミド以外の部分が劣化することを回避することが可能となり、優れた諸物性を有する感光性樹脂組成物および感光性カバーレイフィルムを得ることができる。

## 【0044】

## 【発明の実施の形態】

本発明の実施の一形態について説明すれば、以下の通りである。なお、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【0045】

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、必須成分として、感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーと、不飽和二重結合を2個以上有する（メタ）アクリル系化合物とを含み、かつ、これら各成分の配合比を所定の範囲内に規定してなるものである。また、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは上記感光性樹脂組成物を用いて製造されるものである。本発明の代表的な用途としては、例えば、上記感光性樹脂組成物を用いて形成されるカバーレイフィルムや、当該カバーレイフィルムを備えるフレキシブルプリント基板（FPC）、あるいは、上記感光性ドライフィルムレジストをカバーレイフィルムとして備えるFPC等を挙げることができる。

## 【0046】

本発明にかかる感光性樹脂組成物には、上記感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーおよび（メタ）アクリル系化合物が必須成分として含まれていてもよいが、さらに、後述する副成分等のようなその他の成分が含まれていてもよい。特に、本発明では、副成分として、難燃剤が含まれていることが非常に好ましい。

## 【0047】

以下の説明では、必須成分である感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーおよび（メタ）アクリル系化合物を、それぞれ（A）成分および（B）成分と称し、上記副成分を（C）成分と称する。

## 【0048】

（I）（A）成分：感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマー

本発明にかかる（A）感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーは、イミド構造（ $-\text{N}(\text{CO})_2-$ ）、シロキサン構造（ $-\text{SiO}-$ ）および（メタ）アクリル構造（ $-\text{CH}_2=\text{CR}^{11}(\text{COO}-)$ ）、ただし、 $\text{R}^{11}$ は水素原子または

メチル基)を含んでいるとともに、一般的なポリイミドのポリマーよりも重合度の低いものであればよい。なお、以下の説明では、便宜上、イミド(メタ)アクリルシロキサンオリゴマーを、IMASOと略す。

#### 【0049】

本発明で用いられる(A)感光性IMASOは、イミドシロキサンオリゴマーと、2重結合を有するエポキシ化合物とを反応させて得られるものであり、上記イミドシロキサンオリゴマーは、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させた上で、イミド化して得られるものである。すなわち、本発明では、まず、イミドシロキサンオリゴマーを合成し、これと2重結合を有するエポキシ化合物とを反応させて、(A)感光性IMASOを合成する。なお、このイミドシロキサンオリゴマーも、説明の便宜上、以下ISOと略す。

#### 【0050】

ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させることによって、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸(ポリアミック酸)が合成され、このポリアミド酸をイミド化することによって、ポリイミドが得られる。本発明における(A)感光性IMASOも基本的にこのプロセスで合成されるが、従来のポリイミドとは異なり、重合度の低いオリゴマーであることをより明確にする便宜上、上記前駆体のポリアミド酸についても、アミド酸オリゴマーと称するものとする。

#### 【0051】

このアミド酸オリゴマーの重量平均分子量は、後述するように、500～5000であることが望ましい。重量平均分子量がこの範囲内であれば、最終的に得られる(A)感光性IMASOを、一般的なポリイミドのポリマーよりも重合度の低いオリゴマーとすることができる。

#### 【0052】

##### <2重結合を有するエポキシ化合物>

上記(A)感光性IMASOの原料としては、少なくとも、上記ISOおよび2重結合を有するエポキシ化合物が用いられるが、このうち、まずエポキシ化合物について具体的に説明する。なお、以下の説明では、特に断りのない限り、「エポキシ化合物」とは、上記「2重結合を有するエポキシ化合物」を指すものと



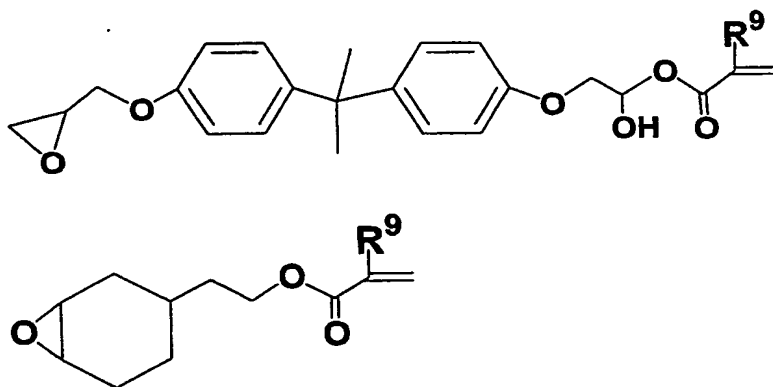
する。

【0053】

本発明で用いられる上記エポキシ化合物とは、2重結合およびエポキシ構造を含んでいる化合物であれば特に限定されるものではないが、特に、グリシジルメタクリレート（メタクリル酸グリシジル）、グリシジルアクリレート（アクリル酸グリシジル）、グリシジルポリシロキサンメタアクリレート、ハーフエポキシ（メタ）アクリレート、あるいは次に示す群（3）

【0054】

【化5】



... (3)

【0055】

（ただし、式中、 $R^9$ は、水素原子またはメチル基を示す。）

で表される化合物を非常に好ましく用いることができる。なお、上記ハーフエポキシ（メタ）アクリレートとは、例えば、10個程度のエポキシ基のうち5個程度がアクリレートあるいはメタアクリレートで置換されている化合物のことを指す。

【0056】

上記エポキシ化合物のより具体的な例としては、昭和高分子社製、商品名リポキン630X-501等を挙げることができる。

【0057】

＜感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーの合成＞

次に、上記エポキシ化合物とISOとを反応させて、（A）感光性IMASOを合成することができるが、この合成方法については特に限定されるものではな

く、公知の方法を用いることができる。

#### 【0058】

上記 ISO は、後述するようにエポキシ基との反応性官能基を有しているため、例えば、ISO の溶液に上記エポキシ化合物を加えるか、あるいは他の成分とともに上記エポキシ化合物を加えて均一に混合し、40～120℃の範囲内で反応させることによって、(A) 感光性 IMASO を得ることができる。

#### 【0059】

上記エポキシ化合物の使用量は、特に限定されるものではないが、ISO に含まれるエポキシ基との反応性官能基 (COOH または OH) に対して、エポキシ基の当量から 3 倍当量となる量を用いればよい。具体的には、例えば、100 重量部の ISO に対してエポキシ化合物が 1～80 重量部の範囲内程度であれば好ましい。

#### 【0060】

上記 ISO とエポキシ化合物とを反応させるときに用いられる反応溶媒としては、特に限定されるものではないが、例えば、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジグライム系溶媒 (例えばジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグライム)、トリエチレングリコールジメチルエーテル (トリグライム)、テトラグライム等)、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフラン等を挙げることができる。

#### 【0061】

得られた (A) 感光性 IMASO は、溶液状態のままで用いても良いし、アルコール等の貧溶媒で再沈させて、乾燥させてから他の溶媒に溶解して用いても良い。なお、上記グリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物により ISO を変性する場合、熱をかけると架橋してしまう可能性があるため、ラジカル安定剤を添加すると好ましい。

#### 【0062】

<イミドシロキサンオリゴマー>

上記 (A) 感光性 IMASO のもう一方の原料である上記 ISO は、上述した

ように、上記 ISO は、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させてアミド酸オリゴマーとした後に、イミド化して得られるものである。

#### 【0063】

ポリイミドは一般的に、有機溶媒中ジアミンと酸二無水物と反応させてポリアミド酸とした後で、脱水イミド化するか、溶媒中酸二無水物とジイソシアナートと反応することにより得られる。本発明で用いられるアミド酸オリゴマーも、有機溶媒中ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させることにより得られる。

#### 【0064】

本発明におけるアミド酸オリゴマーの重合条件（合成条件・反応条件）については特に限定されるものではない。まず、重合の環境としては、アルゴンや窒素等の不活性雰囲気を採用すればよい。また、原料であるジアミンおよびテトラカルボン酸二無水物の混合方法としては、上記不活性雰囲気中において、ジアミンまたはテトラカルボン酸二無水物をそれぞれ有機溶媒中に溶解したりスラリー状に拡散させたりして、添加してもよいし、固体の状態で添加してもよい。

#### 【0065】

上記アミド酸オリゴマーの重合温度（反応温度）は、特に限定されるものではないが、 $-20 \sim 90^{\circ}\text{C}$  の範囲内が望ましい。また、重合時間（反応時間）は 30 分から 24 時間程度の範囲内であればよい。さらに、原料であるジアミンとテトラカルボン酸二無水物との混合比率（混合割合）としては、特に限定されるものではなく、例えば、後述するように、用いられるジアミンの種類に応じて、適宜その混合比率を設定すればよい。

#### 【0066】

上記アミド酸オリゴマーの重合に用いられる有機溶媒は、有機極性溶媒であれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒；N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒；N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒；N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系

溶媒；フェノール、*o*-、*m*-、または *p*-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒；ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン；等を挙げることができる。これら有機極性溶媒は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせる混合物として用いてもよい。

#### 【0067】

さらに、上記有機極性溶媒に加えて、キシレン、トルエン等のような芳香族炭化水素も併用することが可能である。つまり、溶媒は、上記アミド酸オリゴマーの重合に用いられる有機溶媒は、上記有機極性溶媒を用いることが好ましいが、アミド酸オリゴマーを溶解するものであれば特に限定されるものではない。

#### 【0068】

なお、上記有機溶媒としては、アミド酸オリゴマーを合成した後は、最終的に当該有機溶媒を除去するため、単にアミド酸オリゴマーを溶解できるだけでなく、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。

#### 【0069】

上記アミド酸オリゴマーの重合において上記ジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させるときには、溶媒中でランダム、ブロックあるいは2種反応液の混合-再結合反応の何れによっても行うことができる。また、得られたISOは、溶液から単離することなくそのまま次の反応に使用することもできる。

#### 【0070】

上述したように、得られるアミド酸オリゴマーの重量平均分子量は500～50000の範囲内であることが望ましい。重量平均分子量が500未満であれば、最終的に得られる(A)感光性IMASOの分子量も低くなり過ぎ、これをそのまま用いても硬化後の感光性樹脂組成物（または感光性ドライフィルムレジスト）が脆くなる傾向にある。一方、50000を超えると、分子量が高くなり過ぎ、得られる(A)感光性IMASOのアルカリ現像液への溶解性が悪くなる傾向がある。

#### 【0071】

### ＜アミド酸オリゴマーのイミド化＞

上記アミド酸オリゴマーは、イミド化してISOとする。このイミド化の具体的な方法は特に限定されるものではなく、公知のポリアミド酸のイミド化を採用することができる。

#### 【0072】

通常、ポリアミド酸がイミド化する際には、水を生成する。この生成した水は、ポリアミド酸を容易に加水分解するため、得られるポリアミド酸の分子量の低下を引き起こす。したがって、ポリアミド酸のイミド化方法としては、生成する水を除去しながらイミド化することが好ましい。

#### 【0073】

このように生成する水を除去しながらイミド化する方法として、(i) トルエン・キシレン等の共沸溶媒を加え共沸により除去する方法、(ii) 100℃以上の温度で水を留去しながらイミド化させる方法、(iii) 無水酢酸等の脂肪族酸二無水物とトリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の3級アミンを加える化学的イミド化法等が一般的に用いられる。本発明におけるアミド酸オリゴマーのイミド化においてもこれら(i)～(iii)の方法を好ましく用いることができる。

#### 【0074】

さらに、上記(i)～(iii)の方法とは別の方法として、イミド化により生成する水を加熱・減圧し、積極的に系外に除去する方法(iv)も好ましく用いることができる。この方法であっても、得られるポリアミド酸の加水分解を抑え、分子量低下を避けることができる。また、この(iv)の方法では、イミド化を行うときの減圧・加熱により、得られるアミド酸オリゴマーの分子量を向上させることが期待できる。

#### 【0075】

具体的には、原料のテトラカルボン酸二無水物中に、加水分解により開環したテトラカルボン酸や、テトラカルボン酸二無水物の片方が加水開環したもの等が混入していると、ポリアミド酸の重合反応が停止される。しかしながら、(iv)の方法では、イミド化を行うときの減圧・加熱により、開環した酸二無水物を

再び閉環して酸二無水物とすることができるので、イミド化中に、系内に残っているジアミンとテトラカルボン酸二無水物とを反応させることが可能となる。それゆえ、分子量の向上が期待できる。

#### 【0076】

上記イミド化方法における加熱条件は、特に限定されるものではないが、80～400℃の範囲内であることが好ましい。特に、イミド化を効率よく行うことができるとともに、水が効率よく除去できる観点から、下限は100℃以上であることが望ましく、120℃以上であることがより望ましい。一方、加熱の最高温度は、最終的に得られるISOの熱分解温度以下に設定することが望ましい。通常、イミド化は250～350℃程度の範囲内ではほぼ完了するため、最高温度をこの程度にすることもできる。

#### 【0077】

上記イミド化方法において減圧する際の圧力の条件としては、圧力が小さいほうが好ましいが、上記加熱条件で、イミド化するときに生成する水を効率よく除去できる圧力であればよい。具体的には、減圧加熱するときの圧力としては、0.9～0.001気圧の範囲内であればよく、0.8～0.001気圧の範囲内が望ましく、0.7～0.01気圧の範囲内がより望ましい。

#### 【0078】

##### <ジアミン>

上記ISOの原料のうち、ジアミンとしては、特に限定されるものではないが、複数種類の化合物が用いられることが好ましい。特に、少なくとも、シロキサンジアミンが用いられることが好ましく、さらに、このシロキサンジアミンとともに、フェノール性水酸基を有するジアミン、またはカルボキシル基(—COOH)を有するジアミンが用いられることが好ましい。

#### 【0079】

ジアミンとしてシロキサンジアミンを用いることにより、得られる(A)感光性IMASOやこれを含む感光性樹脂組成物に対して、溶媒への優れた溶解性を付与することができるとともに、硬化した後の感光性樹脂組成物(感光性ドライフィルムレジスト)に対して柔軟性を付与することができる。また、フェノール

性水酸基またはカルボキシル基を有するジアミンを用いることにより、得られる (A) 感光性 IMASO の構造中に、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を導入することができるので、当該 (A) 感光性 IMASO を可溶性 IMASO とすることができる。

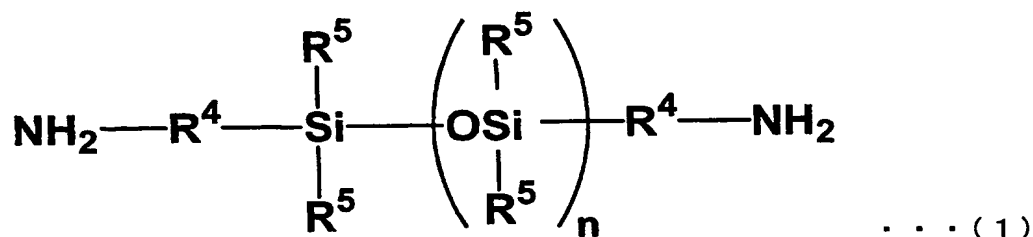
## 【0080】

## &lt;シロキサンジアミン&gt;

上記シロキサンジアミンとしては、シロキサン構造を含んでいるジアミンであれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、次に示す式 (1)

## 【0081】

## 【化6】



## 【0082】

(ただし、式中  $\text{R}^4$  は  $-\text{C}_p\text{H}_{2p}-$  または  $-\text{C}_6\text{H}_4-$  であり、 $\text{R}^5$  はメチル基、エチル基またはフェニル基であり、 $p$  は 1 ~ 6 の何れかの整数であり、 $n$  は 2 ~ 50 の何れかの整数である。)

で示されるジアミノポリシロキサンが、少なくとも用いられることが好ましい。

## 【0083】

上記式 (1) 中、 $\text{R}^4$  のうち、 $-\text{C}_p\text{H}_{2p}-$  については、 $p = 2 \sim 10$  の範囲内が好ましく、特に 2 ~ 5 がより好ましい。また、上記式 (1) 中、 $n = 4 \sim 30$  の範囲内が好ましく、5 ~ 20 の範囲内がより好ましく、8 ~ 15 が特に好ましい。上記式 (1) の変数のうち、特に  $n$  の値の範囲は、最終的に得られる (A) 感光性 IMASO や感光性樹脂組成物の物性に与える影響が大きい。具体的には、 $n$  の値が小さ過ぎると、得られる (A) 感光性 IMASO や感光性樹脂組成物の硬化後の可撓性が乏しくなる傾向にあり、また  $n$  の値が大きすぎると、得られる (A) 感光性 IMASO や感光性樹脂組成物の硬化後の耐熱性が損なわれる傾

向にある。

【0084】

ジアミンとして上記ジアミノポリシロキサンを用いる場合には、上記ジアミンの合計を100モル%としたときに、上記ジアミノポリシロキサンが5～70モル%の範囲内で用いられることが好ましく、10～50モル%の範囲内で用いられることがより好ましい。この範囲を外れると、得られる(A)感光性IMASOや感光性樹脂組成物に対して、十分な柔軟性や溶解性を与えることができない場合がある。

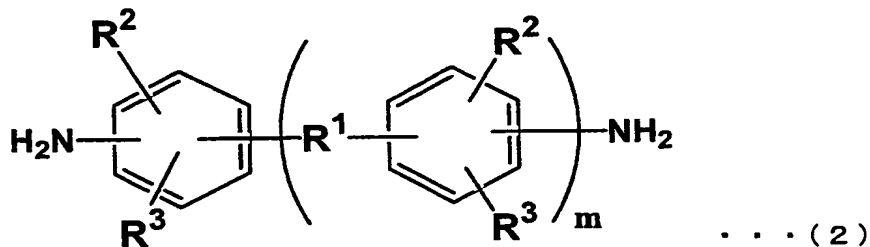
【0085】

<フェノール性水酸基・カルボキシル基を有するジアミン>

上記フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するジアミンとしては、特に限定されるものではないが、次に示す式(2)

【0086】

【化7】



【0087】

(ただし、式中R<sup>1</sup>は、直接結合または-O-, -S-, -CO-, -SO<sub>2</sub>-, -SO-, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, -O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-から選択される二価の基であり、R<sup>2</sup>は-OHまたは-COOHであり、R<sup>3</sup>は水素原子、メチル基、またはハロゲン原子を示す。)

で示される芳香族ジアミン化合物が好ましく用いられる。

【0088】

より具体的には、例えば、2, 5-ジアミノテレフタル酸等のジアミノフタル酸類; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジ



アミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物；2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類；2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物；2, 4-ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類；3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2-

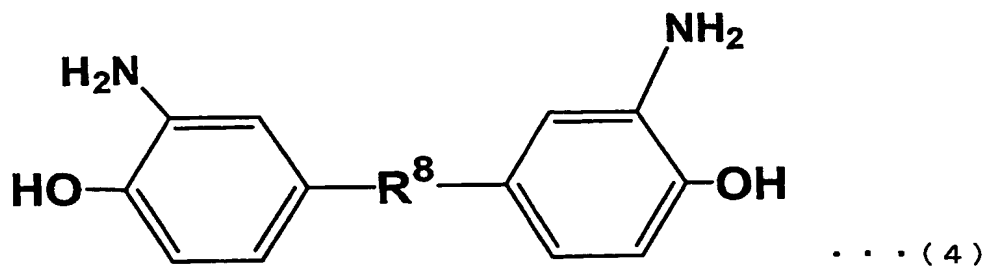
ービス [3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル化合物; 3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物; 2, 2-ビス [4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル] プロパン等のビス [(ヒドロキシフェニル) フェニル] アルカン化合物類; 4, 4'-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル等のビス (ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル化合物類; 2, 2-ビス [4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] スルホン等のビス [(ヒドロキシフェノキシ) フェニル] スルホン化合物、3, 5-ジアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸類; 4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2, 2-ビス [3-アミノ-4-カルボキシフェニル] プロパン、4, 4'-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル等のビス (ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル化合物類; 等を挙げることができる。

**【0089】**

中でも、フェノール性水酸基を有するジアミンとしては、例えば、次に示す式(4)

**【0090】**

【化8】



【0091】

(ただし、式中、 $R^8$ は、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ で表されるジアミンを好ましく用いることができる。この式(4)のジアミンを用いれば、得られる感光性樹脂組成物に対して、高いアルカリ現像液への溶解性を付与することができるため特に好ましい。

【0092】

また、カルボキシル基を有するジアミンとしては、例えば、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルメタンや、3, 5-ジアミノ安息香酸を好ましく用いることができる。これらジアミンは工業的に入手しやすいため特に好ましい。

【0093】

ジアミンとして上記フェノール性水酸基を有するジアミンを用いる場合には、上記ジアミンの合計を100モル%としたときに、テトラカルボン酸二無水物の合計が50～95モル%の範囲内で反応させる必要がある。得られる(A)感光性IMASOにおいてフェノール性水酸基が分子内に存在する場合、その末端が酸二無水物であれば、末端の酸二無水物と上記フェノール性水酸基とが反応して、高分子量化する。その結果、(A)感光性IMASOが溶媒に不溶化するおそれがある。それゆえ、(A)感光性IMASOの末端をアミン末端とするためには、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の混合比率は上記の範囲内とすることが好ましい。

【0094】

一方、ジアミンとして上記カルボキシル基を有するジアミンを用いる場合には、上記テトラカルボン酸二無水物の合計を100モル%としたときに、テトラカ

ルボン酸二無水物の合計が50～95モル%の範囲内で反応させる必要がある。得られる(A)感光性IMASOにおいてカルボキシル基が分子内に存在する場合、その末端がジアミンであれば、イミド化時に末端のジアミンとカルボキシル基とが反応して、高分子量化する。その結果、(A)感光性IMASOが溶媒に不溶化するおそれがある。それゆえ、(A)感光性IMASOの末端を酸二無水物末端とするためには、ジアミンとテトラカルボン酸二無水物の混合比率は上記の範囲内とすることが好ましい。

#### 【0095】

##### <その他のジアミン>

本発明において用いられるジアミンとしては、上記シロキサンジアミン、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するジアミン以外の化合物(その他のジアミン)を用いることもできる。

#### 【0096】

上記その他のジアミンとしては、具体的には、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノフェニルエタン、4,4'-ジアミノフェニルエーテル、4,4'-ジジアミノフェニルスルフィド、4,4'-ジジアミノフェニルスルホン、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3,5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,7-ジアミノフルオレン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2

, 2-ビス [4-(4-アミノフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) -ビフェニル、1, 3'-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、9, 9-ビス (4-アミノフェニル) フルオレン、4, 4'- (p-フェニレンイソプロピリデン) ビスアニリン、4, 4'- (m-フェニレンイソプロピリデン) ビスアニリン、2, 2'-ビス [4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス [4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル) フェノキシ] -オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロレンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ [6, 2, 1, 0<sup>2.7</sup>] -ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルアミン) 等の脂肪族ジアミン；等を挙げることができる。これらのジアミンは単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせ用いてもよい。

#### 【0097】

##### <テトラカルボン酸二無水物>

上記ISOの原料のうち、テトラカルボン酸二無水物としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3',

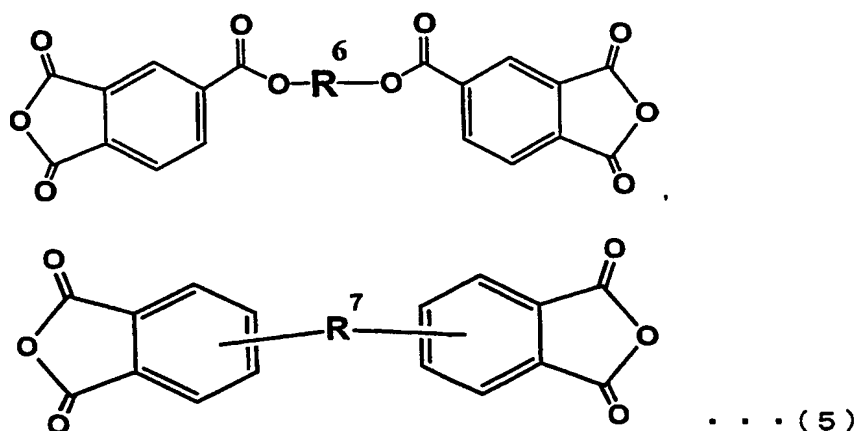
4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2, 3-ジカルボキシフェニル(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(2, 5-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

## 【0098】

特に、得られる感光性樹脂組成物に対して、優れた耐熱性および機械特性を高次元で付与するには、次に示す群(5)

## 【0099】

## 【化9】



## 【0100】

(ただし、式中、R<sup>6</sup>は、-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, または-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-を示し、R<sup>7</sup>は、直接結合か、あるいは-O-, -CH<sub>2</sub>-, -(C=O)-,

—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、—C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—、または—O—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—を示す。)

で表される芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いることが望ましい。

#### 【0101】

本発明においては、(A) 感光性IMASOの溶解性を高いものにして、) 得られる感光性樹脂組成物を高濃度にする点と、硬化させた後の絶縁膜(カバーレイフィルム)の耐熱性を向上させる点から、上記群(5)の芳香族テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2, 3-ジカルボキシフェニル(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン二無水物、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物等を好ましく用いることができ、中でも、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物をより好ましく用いることができる。

#### 【0102】

(II) (B) 成分: 不飽和二重結合を2個以上有する(メタ)アクリル系化合物

本発明にかかる(B) 不飽和二重結合を2個以上有する(メタ)アクリル系化合物としては、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、ビスフェノールF EO変性(n=2~50)ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性(n=2~50)ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性(n=2~50)ジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリス

リトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、 $\beta$ -メタクロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 $\beta$ -メタクロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクレート、ステアリルメタクレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 $\beta$ -アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクレート、トリエチレングリコールジメタクレート、ポリエチレングリコールジメタクレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクレート、ネオペンチルグリコールジメタクレート、ポリプロピレングリコールジメタクレート、2-ヒドロキシ-1, 3ジメタクロキシプロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メタクロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ポリエチレングリコールジクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、1-アクリロイルオキシプロピル-2-フタレート、イソステアリルアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタク



レート、1, 4-ブタンジオールジメタクレート、3-メチルー1, 5-ペンタンジオールジメタクレート、1, 6-メキサンジオールジメタクレート、1, 9-ノナンジオールメタクレート、2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオールジメタクレート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジメタクレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2, 2-水添ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)、ペンタスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクレート、グリシジリアルルエーテル、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリル1, 3, 5-ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシトレート、トリアリルフォスフェート、アロバービタル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ザリルシアルレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、1, 3-ジアリロキシ-2-プロパノール、ジアリルスルフィドジアリルマレエート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジメタクレート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジアクリレート等を挙げることができるが、特に限定されるものではない。

### 【0103】

(B) 不飽和二重結合を2個以上有する(メタ)アクリル系化合物としては、これら化合物を1種類のみ用いてもよいし、2種類以上を適宜組み合わせ用いてもよい。また、架橋密度を向上させるためには、特に2官能以上のモノマーを用いることが望ましい。なお、以下の説明では、特に断りのない限り、「(B)

(メタ)アクリル系化合物」とは、上記「(B) 不飽和二重結合を2個以上有する(メタ)アクリル系化合物」を指すものとする。

## 【0104】

また、本発明にかかる感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性ドライフィルムレジストに対して、硬化後の柔軟性を付与できるという点から、共重合モノマーとして、ビスフェノールF EO変性ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジアクリレート、ビスフェノールF EO変性ジメタアクリレート、ビスフェノールA EO変性ジメタアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジメタアクリレート等を用いることが好ましい。

## 【0105】

特に、上記共重合モノマーとしては、ジアクリレートあるいはメタアクリレートの一分子中に含まれる、変成するEOの繰り返し単位が、2～50の範囲内であるものが好ましく用いられ、2～40の範囲内であるものがより好ましく用いられる。上記EOの繰り返し単位が上記の範囲内であれば、得られる感光性樹脂組成物や感光性ドライフィルムレジストにおいて、アルカリ水溶液への溶解性が向上するため、現像時間が短縮される。なお、上記EOの繰り返し単位が50以上であると、耐熱性が悪くなる傾向にあり好ましくない。

## 【0106】

また、本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記(B)(メタ)アクリル系化合物の含有比率は特に限定されるものではないが、上記(A)感光性IMASO100重量部に対して、上記(B)(メタ)アクリル系化合物を5～200重量部の範囲内で含むことが好ましい。

## 【0107】

(B)(メタ)アクリル系化合物の含有比率が5重量部より少ないと、上記感光性樹脂組成物を感光性ドライフィルムレジストとして用いた場合、基板への貼り合わせ温度が高くなってしまいうため好ましくない。一方、200重量部より多いと、感光性ドライフィルムレジストの耐熱性が低下する傾向があり好ましくない。

## 【0108】

(III)(C)副成分

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、必須成分として、上記 (A) 感光性 IMA SO および (B) (メタ) アクリル系化合物を含んでおり、これら成分の混合比率が、後述するように所定の範囲内となっていればよいが、さらに、上記必須成分に対する (C) 副成分として、少なくとも難燃剤を含んでいることが好ましい。また、難燃剤以外にも、後述するように、(C) 副成分として、エポキシ樹脂、光反応開始剤、増感剤、光重合助剤から選択される少なくとも一種を含有しているもよい。

#### 【0109】

##### (III-1) 難燃剤

上記難燃剤としては、本発明にかかる感光性樹脂組成物に混合して難燃性を発揮できる物質であれば特に限定されるものではないが、具体的には、リンを含む化合物 (リン系化合物)、ハロゲンを含む化合物 (ハロゲン系化合物)、シロキサン構造を含む化合物 (シロキサン化合物) を挙げることができる。

#### 【0110】

##### <リン系化合物>

難燃剤として用いられるリン系化合物としては、特に限定されるものではないが、難燃性を効果的に付与できる点から、そのリン含量は 5.0 重量%以上であることが好ましく、7.0 重量%以上であることがより好ましい。

#### 【0111】

上記リン系化合物としては、具体的には、ホスフィン、ホスフィンオキサイド、ホスファゼン化合物、リン酸エステル (縮合リン酸エステルも含む)、亜リン酸エステル等のリン系化合物等が挙げられるが、(A) 感光性 IMA SO との相溶性の点から、上記の化合物の中でも、ホスフィンオキサイド、またはリン酸エステル (縮合リン酸エステルも含む) がより好ましく用いられる。であることが好ましい。

#### 【0112】

さらに、一般に、リン系化合物は加圧加湿条件下で加水分解することがあるため、得られる感光性樹脂組成物や感光性ドライフィルムレジストに難燃性を付与できるだけでなく、それ自体耐加水分解性を有する点から、エステル構造を有す

る化合物を好ましく用いることができる。

#### 【0113】

具体的には、例えば、TPP（トリフェニルホスフェート）、TCP（トリクレジルホスフェート）、TXP（トリキシレニルホスフェート）、CDP（クレジルジフェニルホスフェート）、PX-110（クレジル2, 6-キシレニルホスフェート）（何れも商品名、大八化学製）等のリン酸エステル；CR-733S（レゾシノールジホスフェート）、CR-741、CR-747、PX-200）（何れも商品名、大八化学製）等の非ハロゲン系縮合リン酸エステル；ビスコートV3PA（商品名、大阪有機化学工業製）、MR-260（商品名、大八化学製）等のリン酸（メタ）アクリレート；亜リン酸トリフェニルエステル等の亜リン酸エステル等を挙げることができる。

#### 【0114】

また、上記エステル構造を有するリン系化合物ではなく、他のリン系化合物を用いた場合でも、含臭素化合物とリン系化合物とを併用すると、難燃性の付与と耐加水分解性との双方を実現することが可能となる。

#### 【0115】

##### <ハロゲン系化合物>

難燃剤として用いられるハロゲン系化合物としては、特に限定されるものではないが、難燃性を効果的に付与できる点から、ハロゲン含量は15%重量以上であることが好ましく、20%重量以上であることがより好ましく、30重量%以上であることがさらに好ましく、40重量%以上であることが特に好ましく、50重量%以上であることが特に好ましい。難燃性の向上という点からは、ハロゲン含量は多ければ多いほど好ましい。

#### 【0116】

上記ハロゲン系化合物に含まれるハロゲンとしては、特に塩素または臭素を含む有機化合物が一般的に用いられるが、難燃性の付与という面から、臭素を含む化合物（含臭素化合物）であることが好ましい。含臭素化合物としては、具体的には、例えば、ニューフロンティアBR-30、BR-30M、BR-31、BR-42M（何れも商品名、第一工業製薬製）等の臭素系モノマー（特に、含ハ

ロゲン（メタ）アクリル系化合物）；ピロガードSR-245（商品名、第一工業製薬製）等の臭素化芳香族トリアジン；ピロガードSR-250、SR-400A（何れも商品名、第一工業製薬製）等の臭素化芳香族ポリマー；ピロガードSR-990A（商品名、第一工業製薬製）等の臭素化芳香族化合物；等が挙げられるが特に限定されるものではない。

#### 【0117】

また、難燃剤としては、上記ハロゲン系化合物とリン系化合物とにまたがる化合物であってもよい。すなわち、1分子中にハロゲン原子を有するリン系化合物であってもよい。このような化合物としては、具体的には、CLP（トリス（2-クロロエチル）ホスフェート）、TMCPP（トリス（クロロプロピル）ホスフェート）、CRP（トリス（ジクロロプロピル）ホスフェート）、CR-900（トリス（トリプロモネオペンチル）ホスフェート）（何れも商品名、大八化学製）等の含ハロゲンリン酸エステルや含ハロゲン縮合リン酸エステル等が挙げられるが特に限定されるものではない。

#### 【0118】

##### <シロキサン化合物>

難燃剤として用いられるシロキサン化合物としては、特に限定されるものではないが、難燃性に加えて耐熱性も効果的に付与できる点から、芳香環を高比率で含有するオルガノポリシロキサン化合物であることが好ましく、全有機置換基のうちフェニル基を10%以上、好ましくは20%以上、より好ましくは25%以上含有するオルガノポリシロキサン化合物であることがより好ましい。フェニル基の含有率が小さければ難燃の効果は小さくなり、フェニル基の含有率が高ければ高いほど、難燃の効果が高くなり望ましい。

#### 【0119】

また、フェニル基の含有率の低いオルガノポリシロキサン化合物を難燃剤として用いた場合、（A）感光性IMASOや（B）（メタ）アクリル系化合物に対する分散性や相溶性が悪い傾向にある。そのため、本発明にかかる感光性樹脂組成物をフィルム化した場合には、屈折率の異なる複数成分が相分離した透明性の低いフィルムや、不透明なフィルムしか得られない傾向にある。さらに、このよ

うなフェニル基の含有率の低いオルガノポリシロキサン化合物を用いる場合、添加する量を多くしないと十分な難燃効果が得られにくい、逆に添加量を多くすると、得られる感光性ドライフィルムレジストの硬化後の機械強度等といった書物性が大幅に低下してしまう傾向がある。

#### 【0120】

難燃剤として、上記オルガノポリシロキサン化合物を用いると、燃焼時に有害ガスを発生しないで感光性樹脂組成物の難燃化を実現させることができる。含ハロゲン化合物を含有する感光性樹脂組成物の場合は、難燃化は実現できるものの燃焼時に有害なハロゲン系ガスを発生するという欠点がある。

#### 【0121】

上記オルガノポリシロキサン化合物の構造は、一般的に、3官能性シロキサン単位（T単位）と、2官能性シロキサン単位（D単位）と、4官能性シロキサン単位（Q単位）との組合せからなっているが、本発明で難燃剤として好ましく用いられるオルガノシロキサン化合物の良好な組合せとしては、T/D系、T/D/Q系、D/Q系等のD単位を含有する系を挙げることができる。これらの組合せであれば、良好な難燃性が実現することができる。

#### 【0122】

ただし、D単位は、上記何れの組合せの場合でも10～80モル%の範囲内で含有される必要があり、10～70モル%の範囲内であることがより好ましい。D単位の含有率が10モル%未満であると、オルガノポリシロキサン化合物に付与される可撓性が乏しく、その結果、十分な難燃性を得ることができない。また、D単位の含有率が80モル%を超えると、(A)感光性IMASOに対する分散性や溶解性が低下し、感光性樹脂組成物の外観および光学的透明度や強度が低下する。

#### 【0123】

上記好ましいD単位の含有率から見れば、T/D系の場合では、T単位の含有率は30～90モル%の範囲内であればよく、T/D/Q系あるいはD/Q系の場合では、T単位の含有率は0～89.99モル%の範囲内、好ましくは10～79.99モル%の範囲内であればよく、Q単位の含有率は0.01～50モル

%の範囲内であればよい。

#### 【0124】

空間の自由度さえ確保されていれば、難燃性を実現するためには、酸化度の高いQ単位をより多量に含有している方がより有利である。しかしながら、オルガノポリシロキサン化合物中に含有されるQ単位の比率が60モル%を超えると、無機微粒子的な性質が強くなりすぎるため、(A)感光性IMASO中への分散性が不良となる。それゆえ、T/D/Q系あるいはD/Q系の場合では、Q単位の比率は上記の上限以下に抑える必要がある。

#### 【0125】

上記シロキサン単位の含有率の好ましい範囲から、難燃性、加工性、成形品の性能などのバランスを考慮すれば、オルガノポリシロキサン化合物に含まれるフェニルシロキサン構造の全重量のうち、40～80重量%をT単位が占めるような化合物を選択することが特に望ましい。

#### 【0126】

ここで、好ましいシロキサン単位を例示すると、3官能性シロキサン単位(T単位)としては、 $C_6H_5SiO_{3/2}$ 、 $CH_3SiO_{3/2}$ を挙げることができ、2官能性シロキサン単位(D単位)としては、 $(C_6H_5)_2SiO_{2/2}$ 、 $(CH_3)C_6H_5SiO_{2/2}$ 、 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ を挙げることができる。

#### 【0127】

上記シロキサン単位のうち、可撓性を付与するD単位であるジメチルシロキサン単位( $(CH_3)_2SiO_{2/2}$ )は、シリコーン樹脂に可撓性を付与する効果は最も大きいものの、あまりこの部位が多すぎると難燃性が低下する傾向がある。そのため、多量に含有させることは望ましくない。したがって、ジメチルシロキサン単位は、D単位中60モル%以下に抑えることが好ましい。

#### 【0128】

また、上記シロキサン単位のうち、メチルフェニルシロキサン単位( $(CH_3)C_6H_5SiO_{2/2}$ )は、可撓性を付与できると同時に、フェニル基の含有率を高くすることができるため最も好ましい。

#### 【0129】

一方、ジフェニルシロキサン単位 ( $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}_{2/2}$ ) は、フェニル基の含有率を高く維持できる点で優れるが、嵩高いフェニル基が一つの Si 上に密集した構造であるため、多量に配合すると立体障害の大きな構造をオルガノポリシロキサン分子にもたらす。このような立体障害の大きな構造は、シロキサン骨格の空間的自由度を低下させることになり、芳香環相互のカップリングによる難燃化機構が作用するために必要な芳香環同士の重なりが困難になる。その結果、オルガノポリシロキサン化合物の難燃化効果を低下させる場合がある。

#### 【0130】

上記各理由から、オルガノポリシロキサン化合物に含有させる D 単位は、上記の範囲を満たすようにして使用すればよいが、主としてメチルフェニルシロキサン単位を含有させることが好ましい。

#### 【0131】

上記オルガノポリシロキサン化合物がフェニルシロキサン構造を含む場合には、その重量平均分子量は 300～50000 の範囲内であることが好ましく、400～30000 の範囲内であることがより好ましい。重量平均分子量が 300 未満では、感光性樹脂組成物が B ステージ状態にあるときに染み出してくることがあるため好ましくない。一方、50000 を超えると、感光性樹脂組成物の現像液への溶解性が低下し、現像時間が長くなり加工性が低下することがある。

#### 【0132】

上記オルガノポリシロキサン化合物は、公知の方法で製造することができる。例えば、原料として、加水分解縮合反応により上記の各シロキサン単位を形成し得るオルガノクロロシランおよび／またはオルガノアルコキシシラン、あるいはその部分加水分解縮合物（まとめてシラン化合物と称する）を用い、これらシラン化合物の全ての加水分解性基（クロル基、アルコキシ基等）を加水分解するのに十分な量の過剰の水と、上記シラン化合物および生成するオルガノポリシロキサン化合物を溶解可能な有機溶媒と混合溶液を調製し、この混合溶液に上記シラン化合物を添加、混合し、加水分解縮合反応させることで得ることができる。

#### 【0133】

所望の重量平均分子量を有するオルガノポリシロキサン化合物を得るには、反



応温度および時間、水、有機溶剤の配合量等の条件を調節すればよい。得られたオルガノポリシロキサン化合物は、使用する際、不要な有機溶剤を除去し、粉体化して使用してもよい。

#### 【0134】

上記オルガノポリシロキサン化合物のより具体的な例としては、信越シリコーン（株）製の商品名KF50-100S、KF54、KF56、HIVAC F4、HIVAC F5、X-22-1824B、KR211、KR311等を挙げることができる。これら化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。

#### 【0135】

##### <難燃剤の含有比率>

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記難燃剤の含有比率は特に限定されるものではないが、上記（A）感光性IMASO100重量部および上記（B）（メタ）アクリル系化合物を5～200重量部に対して、5～200重量部の範囲内で含むことが好ましく、5～50重量部の範囲内で含むことがより好ましい。換言すれば、（A）感光性IMASOおよび上記（B）（メタ）アクリル系化合物の合計重量を基準として5～200重量%の範囲内であることが好ましく、5～50重量%の範囲内であることがより好ましい。

#### 【0136】

上記難燃剤の含有比率が5重量%より少ないと感光性ドライフィルムレジストに対して硬化後に難燃性を付与することが難しくなる傾向がある。一方、200重量%より多いと、感光性ドライフィルムレジストの硬化後の機械特性が悪くなり、光硬化性が低下する傾向があり好ましくない。

#### 【0137】

また、難燃剤として、ハロゲン系化合物を用いた場合には、三酸化アンチモンおよび／または五酸化アンチモンを添加することが好ましい。これら酸化アンチモンは、プラスチックの熱分解開始温度域で難燃剤からハロゲン原子を引き抜いてハロゲン化アンチモンを形成する。そのため、相乗的に難燃性を上げることができる。上記酸化アンチモンの添加量は、（A）感光性IMASOおよび上記（

B) (メタ) アクリル系化合物、並びに (C) 難燃剤 (ハロゲン系化合物) の合計重量を基準として 0.1~10 重量% の範囲内であることが好ましく、1~6 重量% の範囲内であることがより好ましい。

#### 【0138】

上記三酸化アンチモンや五酸化アンチモン等の酸化アンチモンは、白色粉末で有機溶媒に溶解しない。そのため、その粉末の粒径は  $100\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。 $100\ \mu\text{m}$  以上であると、添加した感光性樹脂組成物が白濁する。そのため、得られる感光性ドライフィルムレジスト等に難燃性を付与することはできるが、透明性および現像性が低下する傾向にある。さらに、上記酸化アンチモンの粉末の粒径が  $50\ \mu\text{m}$  以下、好ましくは  $10\ \mu\text{m}$  以下、より好ましくは  $5\ \mu\text{m}$  以下であれば、得られる感光性ドライフィルムレジスト等の透明性を失うことなく難燃性を向上することができる。

#### 【0139】

上記粒径が  $50\ \mu\text{m}$  以下の五酸化アンチモンとしては、サンエポック NA-3181、NA-4800、NA-1030、NA-1070L (何れも商品名、日産化学製) 等が挙げられる。

#### 【0140】

上記酸化アンチモンは、粉末のまま感光性樹脂組成物に混入してもよいし、感光性樹脂組成物中で粉末が沈降するようであれば、粉末を有機溶媒に分散させ、ゾル状にしてから混入してもよい。ゾル状にするための具体的な方法としては、酸化アンチモンの粉末とともに分散剤を有機溶媒に添加し、ネットワークを形成して粉末の沈降を防ぐ方法を挙げることができる。この分散剤としては、気相法シリカ (二酸化ケイ素) およびアルミナ (三酸化アルミニウム) の混合物を好ましく用いることができる。この分散剤は、酸化アンチモンの全重量の 2~5 倍重量添加することが好ましい。

#### 【0141】

##### (III-2) その他の副成分

本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記難燃剤以外にも (C) 副成分が含まれていてもよい。具体的には、感光性ドライフィルムレジストに接着性

、感光性、耐熱性、耐屈曲性等の諸物性を付与するような成分が挙げられる。上記副成分としては、特に限定されるものではないが、本発明では、光反応開始剤および／または増感剤、光重合助剤、エポキシ樹脂から選択される少なくとも一種を挙げることができる。

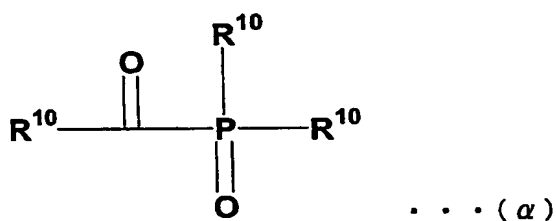
## 【0142】

## ＜光反応開始剤＞

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、上記光反応開始剤を配合することで感光性を実現することができる。この光反応開始剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、光により g 線程度の長波長の光によりラジカルを発生する化合物を挙げることができる。より具体的には、次に示す一般式 ( $\alpha \cdot \beta$ )

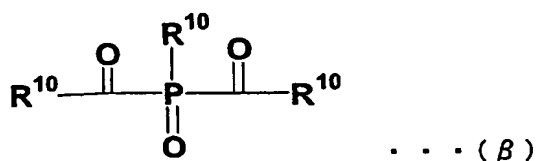
## 【0143】

## 【化10】



## 【0144】

## 【化11】



## 【0145】

(ただし、何れも式中、 $\text{R}^{10}$ は、 $\text{C}_6\text{H}_5-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_{12}-$ 、メトキシ基、またはエトキシ基を示す。)

で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物を挙げることができる。

## 【0146】

上記アシルフォスフィンオキシド化合物より発生したラジカルは、2結合を有する反応基（ビニル・アクロイル・メタクロイル・アリル等）と反応し架橋を促

進する。特に、一般式 (β) で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物は、 $\alpha$  開裂により、4 個のラジカルを発生させるため好ましい (なお、一般式 (α) のアシルフォスフィンオキシド化合物は、2 個のラジカルを発生させる)。

#### 【0147】

上記光反応開始剤の具体的な例は、特に限定されるものではないが、例えば、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキサイド、3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルメタン-1-オン、ビス (η<sup>5</sup>-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス (2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル) -フェニル) チタニウム等を挙げることができる。

#### 【0148】

また、上記アシルフォスフィンオキシド化合物は、ラジカル開始剤として種々のパーオキサイドを後述する増感剤と組み合わせて用いることができる。特に、3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノンと増感剤との組合せが特に好ましい。

#### 【0149】

上記光反応開始剤の配合量は、感光性を付与できる量であれば特に限定されるものではないが、具体的には、上記 (A) 感光性 IMA SO 100 重量部に対して、0.001~10 重量部の範囲内で配合することが好ましく、0.01~10 重量部の範囲内で配合することがより好ましい。この範囲内から外れると、十分な感光性を実現できない場合がある。

#### 【0150】

##### <増感剤>

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、増感剤を配合することで、所望の感光感度を達成することができる。この増感剤としては、具体的には、例えば、ミヒラケトン、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、カンファーキノン、ベンジル、4, 4'-ジメチルアミノベンジル、3, 5-ビス (ジエチルアミノベンジリデン) -N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス

(ジメチルアミノベンジリデン) -N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス  
(ジエチルアミノベンジリデン) -N-エチル-4-ピペリドン、3, 3'-カル  
ボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、リボフラビンテトラブチレート  
、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパ  
ン-1-オン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサント  
ン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、3, 5-ジメチルチオキサント  
ン、3, 5-ジイソプロピルチオキサントン、1-フェニル-2-(エトキシカ  
ルボニル)オキシイミノプロパン-1-オン、ベンゾインエーテル、ベンゾイン  
イソプロピルエーテル、ベンズアントロン、5-ニトロアセナフテン、2-ニト  
ロフルオレン、アントロン、1, 2-ベンズアントラキノン、1-フェニル-5  
-メルカプト-1H-テトラゾール、チオキサントエン-9-オン、10-チオキ  
サントエン、3-アセチルインドール、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザ  
ル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベン  
ザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベ  
ンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノ  
ベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、4, 6-ジメチル-7-エチル  
アミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミ  
ノ-3-(1-メチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2-ベンゾイミダ  
ゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-  
ジエチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾ  
ール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミ  
ノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ゼンゾチアゾール  
、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3, 3-ジメチル-3H-インドール  
等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これら増感剤は  
、単独で用いても良いし、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。

#### 【0151】

上記増感剤の配合量は、増感効果を発揮できる量であれば特に限定されるもの  
ではないが、具体的には、(A)感光性IMASO100重量部に対し、0.1  
～50重量部の範囲内で配合すること好ましく、0.3～20重量部の範囲内で

配合することがより好ましい。上記の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりすることがある。

### 【0152】

#### <光重合助剤>

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、実用に供しうる感光感度を達成する目的で光重合助剤を配合することもできる。この光重合助剤としては、具体的には、例えば、4-ジエチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジエチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシン、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、エチレングリコールジチオグリコレート、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンチオグリコレート、トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールエタントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)、チオグリコール酸、 $\alpha$ -メルカプトプロピオン酸、t-ブチルペルオキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシメトキシベンゾエート、t-ブチルペルオキシニトロベンゾエート、t-ブチルペルオキシエチルベンゾエート、フェニルイソプロピルペルオキシベンゾエート、ジt-ブチルジペルオキシイソフタレート、トリt-ブチルトリペルオキシトリメリテート、トリt-ブチルトリペルオキシトリメシテート、テトラt-ブチルテトラペルオキシピロメリテート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-アミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2,6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2,6-ジ(p-アジドベンザル)-4-カルボ

キシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (p-アジドベンザル) -4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (p-アジドベンザル) -4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ (p-アジドベンザル) -1-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ (p-アジドベンザル) -4-ピペリドン、3, 5-ジ (p-アジドベンザル) -N-アセチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ (p-アジドベンザル) -N-メトキシカルボニル-4-ピペリドン、2, 6-ジ (p-アジドベンザル) -4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (m-アジドベンザル) -4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (m-アジドベンザル) -4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (m-アジドベンザル) -4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル) -N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル) -4-ピペリドン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル) -N-アセチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ (m-アジドベンザル) -N-メトキシカルボニル-4-ピペリドン、2, 6-ジ (p-アジドシンナミリデン) -4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (p-アジドシンナミリデン) -4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ (p-アジドシンナミリデン) -4-シクロヘキサノン、3, 5-ジ (p-アジドシンナミリデン) -N-メチル-4-ピペリドン、4, 4'-ジアジドカルコン、3, 3'-ジアジドカルコン、3, 4'-ジアジドカルコン、4, 3'-ジアジドカルコン、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-アセチル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-n-プロピルカルボニル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-メトキシカルボニル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-エトキシカルボニル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-ベンゾイル) オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-フェニルオキシカルボニル) オキシム、1, 3-ビス (p-メチルフェニル) -1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-ベンゾイル) オキシム、1, 3-ビス (p-メトキシフェニル) -1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-エトキシカルボニル) オキシム、1- (p-メトキシフェニル) -3- (p-ニト

ロフェニル) - 1, 2, 3-プロパントリオン-2- (o-フェニルオキシカルボニル) オキシム等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、別の助剤として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン等のトリアルキルアミン類を用いることもできる。これら光重合助剤は、単独で用いても良いし、2種類以上を適宜混合して用いてもよい。

#### 【0153】

上記光重合助剤の配合量は、実用に供しうる感光感度を発揮できる量であれば特に限定されるものではないが、具体的には、(A) 感光性 IMA SO100 重量部に対し、0.1~50 重量部配合されることが好ましく、0.3~20 重量部の範囲がさらに好ましい。上記範囲を逸脱すると、目的とする増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりすることがある。

#### 【0154】

##### <エポキシ樹脂>

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を配合することで、その接着性を向上させることができる。本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、エポキシ基を分子内に有する樹脂であれば特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、エピコート 828 (商品名、油化シェル社製) 等のビスフェノール樹脂; 180S65 (商品名、油化シェル社製) 等のオルソクレゾールノボラック樹脂; 157S70 (商品名、油化シェル社製) 等のビスフェノール A ノボラック樹脂; 1032H60 (商品名、油化シェル社製) 等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂; ESN375 (商品名、新日鐵化学社製) 等のナフタレンアラキルノボラック樹脂; テトラフェニロールエタン 1031S (商品名、油化シェル社製)、YGD414S (商品名、東都化成社製)、トリスヒドロキシフェニルメタン EPPN502H (商品名、日本化薬社製)、特殊ビスフェノール VG3101L (商品名、三井化学社製)、特殊ナフトール NC7000 (商品名、日本化薬社製)、TETRAD-X、TETRAD-C (何れも商品名、三菱瓦斯化学社製) 等のグリシジルアミン型樹脂; 等が挙げられる。

#### 【0155】

また、上記エポキシ樹脂と、2重結合・3重結合とを分子内に持っている化合



物とを混合して用いることもできる。このような化合物としては、具体的には、例えば、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクレート、グリシジルビニルエーテル、プロパギルグリシジルエーテル、グリシジルプロピオレート、エチニルグリシジルエーテル等の化合物を例示することができる。

#### 【0156】

さらに、上記エポキシ樹脂以外に、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を配合してもよい。また、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂として、ビスマレイミド・ビスアリルナジイミド・フェノール樹脂・シアナート樹脂等を配合すれば、より良好な物性が得られるため好ましい。

#### 【0157】

さらに、本発明にかかる感光性樹脂組成物においては、上記エポキシ樹脂に加えて、通常エポキシ樹脂に用いられる硬化剤をさらに配合すれば、より好ましい物性の硬化物が得られるため望ましい。上記硬化剤としては特に限定されるものではなく、エポキシ樹脂の硬化剤であれば、アミン系・イミダゾール系・酸無水物系・酸系どのような系の硬化剤を用いてもよい。また、種々のカップリング剤を混合してもよい。

#### 【0158】

(I V) 感光性樹脂組成物および感光性ドライフィルムレジスト

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、上記(A)感光性IMASOおよび(B)(メタ)アクリル系化合物を必須成分として含み、さらに、適宜(C)副成分(難燃剤等)を含むものである。上記感光性樹脂組成物の調製方法は特に限定されるものではなく、例えば、上記各成分を適宜有機溶媒に溶解または分散させた有機溶媒溶液(感光性樹脂組成物溶液)とすればよい。また、各成分の配合の仕方にも特に限定されるものではない。

#### 【0159】

本発明にかかる感光性樹脂組成物は、少なくとも、上記(A)感光性IMASOおよび(B)(メタ)アクリル系化合物を含んでいるが、(A)感光性IMA

SOに対する(B)(メタ)アクリル系化合物の配合比は、(A)感光性IMASO100重量部に対して、(B)(メタ)アクリル系化合物が5~200重量部の範囲内であることが好ましい。さらに、(C)副成分として難燃剤を含んでいる場合には、前述したように、(A)感光性IMASO100重量部に対して、(B)(メタ)アクリル系化合物5~200重量部の範囲内に加えて、(C)副成分としての難燃剤5~200重量部の範囲内となっていることが好ましい。

#### 【0160】

より好ましい配合比としては、(A)感光性IMASO100重量部に対して、(B)(メタ)アクリル系化合物30~150重量部の範囲内に加えて、(C)副成分としての難燃剤30~150重量部の範囲内を挙げることができる。配合比がこれらの範囲を逸脱すると、難燃性が低下したり、感光能が低下したりする等、諸物性が低下する可能性がある。

#### 【0161】

本発明にかかる感光性組成物は、適当な有機溶媒を含んでいてもよい。適当な有機溶媒に溶解した状態であれば、溶液(ワニス)状態で使用に供することができ、塗布乾燥する際便利である。

#### 【0162】

上記有機溶媒としては、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望ましく、具体的には、例えば、N-メチルー2-ピロリドン、N-アセチルー2-ピロリドン、N-ベンジルー2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-アセチルーε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、γ-ブチロラクトン、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレン等を好ましい例として挙げることができる。これら有機溶媒は単独で用いても良いし、混合系として用いることも可能である。

#### 【0163】

上記有機溶媒は、(A)感光性IMASO(あるいはISO)の合成反応で用いた溶媒をそのまま残留させたものでもよく、単離後の(A)感光性IMASO

に新たに添加したものでもよい。また、塗布性を改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、メトキシベンゼン、シクロペンタノン等の溶媒溶媒を (A) 感光性 IMASO 等の各成分の溶解性に悪影響を及ぼさない範囲で混合しても差し支えない。

#### 【0164】

本発明にかかる感光性樹脂組成物の好ましい一例としては、テトラカルボン酸二無水物として、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物や群 (5) で示される酸二無水物を酸二無水物の主成分として用い、ジアミンとして、m-位にアミノ基を有する芳香族ジアミンやスルホン基を有するジアミン、あるいは前記式 (1) で示されるシロキサンジアミンをジアミン成分の一部に用いることにより得られる (A) 感光性 IMASO を含有する例を挙げることができる。

#### 【0165】

この (A) 感光性 IMASO の有機溶媒に対する溶解性は飛躍的に向上し、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレンのハロゲン系溶媒等のように、沸点 120℃以下の低沸点溶媒に溶解することができる。特に、感光性樹脂組成物を塗布乾燥する際、120℃以下の低沸点溶媒を用いれば、(B) (メタ) アクリル系化合物の熱重合を防ぐことができるため有利である。

#### 【0166】

本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、上記感光性樹脂組成物から製造されるものである。その具体的な製造方法は特に限定されるものではないが、例えば、上記感光性樹脂組成物の溶液を乾燥させてフィルム状とすればよい。上記製造に伴う条件は特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。また、感光性樹脂組成物の乾燥温度は、熱により、エポキシ基または2重結合・3重結合がつぶれてしまわない程度の温度で行うことが望ましい。具体的には、180℃以下であればよく、150℃以下であることがより好ましい。

#### 【0167】

この感光性ドライフィルムレジストを製造する際には、上記感光性樹脂組成物

を、金属やPET等の支持体の上に塗布し、乾燥後、支持体より剥がして単独のフィルム（感光性ドライフィルムレジスト・感光性樹脂組成物の層のみからなる単層構成）として取り扱ってもいいし、PET等の支持体フィルムの上に積層されたままの状態（支持体フィルムおよび感光性樹脂組成物の層からなる2層構成・2層構造シート）や、保護フィルム、感光性樹脂組成物の層、支持体フィルムの順で積層されてなる3層構成（3層構造シート）で用いることもできる。すなわち、本発明には、上記感光性ドライフィルムレジストからなる層を備えるとともに、感光性ドライフィルムレジストの表面を保護する保護フィルム、および感光性ドライフィルムレジストを支持する支持体フィルムの少なくとも一方を備える積層体が含まれる。

#### 【0168】

##### （V）本発明の用途

本発明にかかる感光性樹脂組成物および／または感光性ドライフィルムレジストは、様々な用途に用いることができるが、代表的な用途として、各種電子機器等に用いられるフレキシブルプリント基板（FPC）の感光性カバーレイフィルムとして用いる用途を挙げることができる。

#### 【0169】

##### ＜フレキシブルプリント基板＞

本発明にかかるFPCは、上記感光性樹脂組成物を用いて形成される感光性カバーレイフィルムを備えている構成または上記感光性ドライフィルムレジストを感光性カバーレイフィルムとして用いる構成を挙げることができる。前者の構成の場合、感光性樹脂組成物を回路上に被覆して所定のパターンとなるように露光し、アルカリ水溶液で現像した後、ポストバークを行い、感光性カバーレイフィルムとして用いる。後者の場合、感光性ドライフィルムレジストを回路上に積層し、所定のパターンとなるように露光し、アルカリ水溶液で現像した後、ポストバークを行い、感光性カバーレイフィルムとして用いる。

#### 【0170】

通常、FPCの製造においては、長尺のカバーレイフィルムに接着剤を塗布し、当該接着剤を乾燥した後、回路付き銅箔と連続ラミネートする方法を採用する

と生産性がよい。しかしながら、従来の技術でも述べたように、貼り合わせる前のカバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に一致する穴や窓を開ける加工をした上で、カバーレイフィルムの穴等をFPCの端子部や部品との接合部に合わせる位置合わせはほとんど手作業に近い。しかも、この貼り合わせにおいては、ワークサイズが小さくかつバッチで貼り合わせるため、作業性が低下するとともに位置精度も悪く、製造コストがかかるものであった。

#### 【0171】

これに対して、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、150℃以下の温度でラミネートでき、接着剤を介さずに直接にプリント基板に積層することが可能である。本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストを貼り合わせる際のラミネート温度は低いほうが好ましく、具体的には130℃以下であることが好ましく、110℃以下であることがより好ましい。

#### 【0172】

また、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストは、回路付き銅箔と貼り合わせてから、露光・現像することができる。そのため、回路の端子部と接合するための穴を容易に形成することができ、上述した位置精度の低下や作業性の低下といった問題を改善することができる。

#### 【0173】

ここで、得られるFPCは、半田で接合する際に200℃以上の高温に数秒曝さなければならない。そのため、硬化後の感光性ドライフィルムレジストの耐熱性は高いほうが好ましい。具体的には、硬化後の感光性ドライフィルムレジスト単独の熱分解温度は、300℃以上であればよく、320℃以上が好ましく、340℃以上であることがより好ましい。

#### 【0174】

また、上記FPCの導体層としては、上述したように、主に銅が用いられる。銅は200℃を超える温度に曝すと、徐々に銅の結晶構造が変化し、強度が低下する。それゆえ、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストの硬化温度は200℃以下にすることが好ましい。

#### 【0175】

なお、上記の例では、感光性ドライフィルムレジストを用いた FPC の例を挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、上記感光性樹脂組成物を塗布・乾燥して露光することによりカバーレイフィルムを形成する構成も同様のプロセスをとることができる。

#### 【0176】

##### <FPCの製造方法の一例>

上記感光性ドライフィルムレジストを FPC（例えば、回路付き銅箔等）に貼り合わせるることによる FPC の製造方法についてより具体的に説明する。

#### 【0177】

まず、予め銅箔等の導電体によって所定のパターンに回路が形成された回路付き銅箔を形成する。この回路としては、例えば、図 1 に示すような、微細な 2 つの櫛型回路 10・20 が互いに対向して組み合わさった形状（櫛型パターン）の銅パターン回路を例示することができる。

#### 【0178】

図 1 に示す例では、櫛型回路 10・20 は電極端子 11・21 と櫛型のライン 12・13・22・23 を有している。なお、ライン 12・13・22・23 については、説明の便宜上、櫛の背に相当するライン 12・22 を「幹ライン」と称し、櫛の歯に相当するライン 13・23 を「枝ライン」と称する。

#### 【0179】

幹ライン 12 または 22 は、電極端子 11 または 21 につながり、櫛型回路 10・20 の対向する方向に直行する方向に沿って形成されており、さらに、この幹ライン 12 または 22 から、櫛の歯に相当する枝ライン 13 または 23 が複数突出するように形成されている。これら複数の枝ライン 13 または 23 は、互いの櫛型回路 20 または 10 に対向する方向に延びており、各枝ライン 13・23 が交互に配置するようになっている。

#### 【0180】

上記櫛型回路 10・20 のサイズとしては、例えば、電極端子 11 または 21 の大きさを 7 mm×4 mm、枝ライン 13 または 23 の長さを 100 mm、各枝ライン 13・23 については、ライン／スペースの幅をそれぞれ 40 μm/40

$\mu\text{m}$ 、枝ライン 1 3 または 2 3 の先端と、対向する幹ライン 2 2 または 1 2 との間隔を  $500\mu\text{m}$  となるように形成する例が挙げられる。

#### 【0181】

このように、銅パターン回路においては、通常、互いに隣接するラインの間隔は、 $\mu\text{m}$  単位の長さとなっていることがほとんどである。なお、説明の便宜上、図 1 では、ライン 1 3 ・ 2 3 の間の幅に対して、各ライン 1 3 ・ 2 3 の幅を小さく記入している。

#### 【0182】

次に、上記回路付き銅箔と感光性ドライフィルムフィルムレジストとを重ね合わせて、熱ラミネート、熱プレスまたは熱真空ラミネートにより貼り合わせる。この時の温度は、熱によりエポキシ基、2 重結合・3 重結合がつぶれてしまわない温度で行うことが望ましい。く、具体的には  $180^{\circ}\text{C}$  以下好ましくは、 $150^{\circ}\text{C}$  以下、さらに好ましくは  $130^{\circ}\text{C}$  以下である。

#### 【0183】

次に、貼り合わせた上記感光性ドライフィルムレジストに対して、所定のパターンのフォトリソマスクを重ねて光を照射して露光する。その後、現像液により未露光部を溶解除去（現像）して、所望のパターンを得る。この現像工程は、通常のポジ型フォトリソ装置を用いてもよい。なお、現像液については後述する。

#### 【0184】

次に、現像によって所定のパターンに形成された感光性ドライフィルムレジストは、リンス液により洗浄して、現像溶剤を除去する。リンス液としては、後述する現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水等を好適な例として挙げることができるが、リンス効果のある溶媒であればこれらに限定されるものではない。

#### 【0185】

上記現像・リンスの後に、所定のパターンに形成された感光性ドライフィルムレジストに対して、 $20\sim 200^{\circ}\text{C}$  の範囲内で所望の温度で加熱処理することにより硬化させる。これにより、FPC の回路上に硬化したカバーレイフィルムが形

成される。この方法によれば、カバーレイフィルムを高解像度で形成することができるとともに、当該カバーレイフィルムは、耐熱性が高く、機械特性等の諸物性にも優れるものとなっている。このように、本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストを用いてFPCを製造することができる。

#### 【0186】

##### <現像液>

ここで、上記現像に用いられる現像液としては、塩基性を呈する水溶液（アルカリ水溶液）を好ましく用いることができる。このアルカリ水溶液は、塩基性化合物（アルカリ性化合物）を水に溶解した溶液である。

#### 【0187】

上記アルカリ水溶液には、感光性樹脂組成物、特に（A）感光性IMASSOの溶解性を改善するため、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を含んでいてもよい。特に、アルコールを含んでいることが好ましい。

#### 【0188】

上記塩基性化合物としては、具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物や炭酸塩；炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド等のアンモニウムイオンの水酸化物または炭酸塩；アミノメタノール、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、2-ジメチルアミノエタノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、4-ジメチルアミノ-1-ブタノール、5-ジメチルアミノ-1-ペンタノール、6-ジメチルアミノ-



1-ヘキサノール、2-ジメチルアミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-ジメチルアミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、2-ジエチルアミノエタノール、3-ジエチルアミノ-1-プロパノール、2-ジイソプロピルアミノエタノール、2-ジ-n-ブチルアミノエタノール、N, N-ジベンジル-2-アミノエタノール、2-(2-ジメチルアミノエトキシ)エタノール、2-(2-ジエチルアミノエトキシ)エタノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、1-ジエチルアミノ-2-プロパノール、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-n-ブチルジエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-n-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-2, 2-ジメチル-1-プロパノール、1-アミノブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、3-アミノ-1, 2-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1, 3-プロパンジオールアミン化合物等を挙げることができるが、水またはアルコールに可溶であり、溶液が塩基性を呈するものであれば、これら以外の化合物を用いてもかまわない。これら塩基性化合物は単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

#### 【0189】

上記アルカリ水溶液における塩基性化合物の濃度は、特に限定されるものではないが、通常、0.1～50重量%の範囲内であればよい。さらに、現像時にFPCの支持基板等へ与える影響を考慮すれば、0.1～30重量%の範囲内とすることがより好ましい。

#### 【0190】

このように、本実施の形態では、具体的な例を挙げて本発明を詳細に説明したが、本発明は上記実施の形態のみに限定されるものではなく、本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲内で、当業者が有する知識に基づいて、種々の改良、変更、修正を加えた態様で実施することができる。

#### 【0191】

##### 【実施例】

以下、実施例および比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。感光性樹脂組成物の調製および感光性ドライフィルムレジストの具体的な製造例、およびその物性の評価は次のようにして行った。

#### 【0192】

##### 〔物性の評価〕

##### <難燃性>

プラスチック材料の難燃性試験規格UL94にしたがい、以下のように難燃性試験を行った。

#### 【0193】

感光性樹脂組成物溶液をバーコーターで遮光しながら、 $25\mu\text{m}$ 厚のポリイミドフィルム（鐘淵化学工業（株）製、25AHフィルム）に塗布し、 $60^{\circ}\text{C}$ で5分、 $90^{\circ}$ で5分乾燥して、乾燥後の塗布厚みが $25\mu\text{m}$ になるようにした。次に、 $400\text{nm}$ の光を $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ だけ露光してから、 $180^{\circ}\text{C}$ のオーブンで2時間加熱硬化させた。得られたサンプルを、 $1.27\text{cm}$ 幅 $\times 12.7\text{cm}$ 長さ $\times 50\mu\text{m}$ 厚み（ポリイミドフィルムの厚みを含む）の寸法となるようにカットしたものを20本用意した。

#### 【0194】

20本のうち10本は、① $23^{\circ}\text{C}/50\%$ 相対湿度/ $48$ 時間の条件で処理し、残りの10本は、② $70^{\circ}\text{C}$ で $168$ 時間処理後、無水塩化カルシウム入りデシケーターで4時間以上冷却する条件で処理した。

#### 【0195】

これら各サンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバ

バーナーの炎を 1 0 秒間近づけて着火した。1 0 秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定した。各条件 (①、②) につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均 (1 0 本の平均) で 5 秒以内、最高で 1 0 秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火したものを合格と判定した。1 本でも 1 0 秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎がサンプル上部のランプのところまで上昇して燃焼したりするものは不合格とした。

#### 【0 1 9 6】

##### <現像性>

感光性樹脂組成物溶液をバーコーターで、 $18\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔 (三井金属製、商品名 NDP-3 1/2 oz) に塗布し、 $60^{\circ}\text{C}$  で 5 分、 $90^{\circ}$  で 5 分乾燥して、乾燥後の塗布厚みが  $25\mu\text{m}$  になるようにして積層体を作製した。この積層体の感光性樹脂組成物の上にマスクパターンをのせ、波長  $400\text{nm}$  の光を  $300\text{mJ}/\text{cm}^2$  だけ露光した。

#### 【0 1 9 7】

その後、スプレー現像機 (サンハヤト (株) 製エッチングマシン、商品名 ES-655D) を用いて、1 % の水酸化カリウムの水溶液 (液温  $40^{\circ}\text{C}$ )、スプレー圧  $0.85\text{MPa}$ 、現像液への滞留時間 1 分間の条件で積層田尾を現像した。用いたフォトマスクパターンは、 $100\times 100\mu\text{m}$  角の微細な穴を描いたものである。積層体を現像後、蒸留水により洗浄して、現像液を除去し、乾燥させた。 $100\times 100\mu\text{m}$  角の穴が現像できていれば、合格とした。

#### 【0 1 9 8】

##### <半田耐熱性>

まず、 $18\mu\text{m}$ 厚の電解銅箔 (三井金属製、商品名 NDP-3 1/2 oz) を 1 0 % 硫酸水溶液で 1 分間ソフトエッチング (銅箔表面の防錆剤を除去する工程) し、水洗い後、エタノール、アセトンで表面を洗ってから乾燥させた。感光性樹脂組成物溶液をバーコーターで、上記電解銅箔に塗布し、 $60^{\circ}\text{C}$  で 5 分、 $90^{\circ}$  で 5 分乾燥して、乾燥後の塗布厚みが  $25\mu\text{m}$  になるようにして積層体を作製した。この積層体の感光性樹脂組成物を、波長  $400\text{nm}$  の光を  $300\text{mJ}/\text{cm}^2$  だけ露光した。露光後の積層体を  $4\text{cm}$  角にカットし、 $180^{\circ}\text{C}$  で 2 時間

加熱硬化してサンプルとした。

#### 【0199】

このサンプルを、①常態（20℃／相対湿度40％の環境で24時間）、または②吸湿（40℃／相対湿度85％の環境で48時間）の各条件で調湿した後に、270℃以上の熔融半田に1分間ディップした。このディップにより銅箔とカバーレイの界面に膨れが発生したり剥離したりしていないか観察した。また、熔融半田の温度を徐々に上げていき、10℃毎に上記調湿後のサンプルを30秒間ディップして何℃まで異常が発生しないかを観察した。異常の発生しなかった最高温度を30秒ディップ可能温度とした。

#### 【0200】

##### <耐マイグレーション性>

新日鐵化学製フレキシブル銅貼積層板（ポリイミド系の樹脂の両面に銅箔を形成している両面銅貼積層板、商品名SC18-25-00WE）について、一方の面のみエッチングした銅箔を除去し、片面のフレキシブル銅貼積層板とした。この片面のフレキシブル銅貼積層板に対して、図1に示す櫛型パターンの回路（ライン／スペース＝40／40μm）を形成し、この回路の上に、保護フィルムを剥離した感光性ドライフィルムレジストを積層し、100℃、20000Pa・mの条件でラミネートした。その後、感光性ドライフィルムレジストに400nmの光を1800mJ／cm<sup>2</sup>だけ露光した後、180℃で2時間加熱して、カバーレイフィルムの被覆を完了した。

#### 【0201】

上記カバーレイフィルムを被覆した櫛型パターンの回路に対して、85℃・85％RHの環境試験機中で、両端子11・21に100Vの直流電圧を印加し、抵抗値の変化やマイグレーションの有無（デンドライトの発生の有無）を1000時間まで観察した。

#### 【0202】

なお、マイグレーションおよびデンドライトについて説明すると、例えば、図1に示す櫛型回路10または20にリーク電流が生じるとすれば、隣接するライン（例えば、枝ライン13・23）の間に電位差が生じることにより、陽極とな

るラインで、当該ラインを形成する銅のイオン化が生じる。この銅イオンは、吸水したカバーレイフィルムに取り込まれてしまう。これがマイグレーションの発生である。また、この銅イオンの取り込みにより発生した銅イオンは、当該カバーレイフィルムを通じて陰極となるラインへ移動して析出する。この析出がデンドライトで、これが樹枝状に成長すると、隣接するライン同士が短絡することもある。

#### 【0203】

##### <密着性>

JIS-D-0202に準じて測定した。

#### 【0204】

##### <絶縁抵抗>

JIS-C-6481に準じて測定した。

#### 【0205】

##### <分子量>

分子量は、下記装置を用い、重量平均分子量を採用した。

装置：東ソー 高速GPC装置 商品名HLC-8220GPC

展開溶媒：DMF (0.036M LiBr, 0.019M リン酸含む)

カラム：Shodex製 商品名KD-805-M 2本

カラム温度：40℃

検出器：RI, PEO標準

流量：0.6ml/min

#### 〔感光性IMASOの合成例1〕

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ビスフタル酸無水物15.62g (0.030mol)、ジメチルホルムアミド(DMF)30gを仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシジフェニルメタン5.15g (0.018mol)をDMF9gに溶解して加え、1時間激しく攪拌した。さらに、シリコンジアミン(信越シリコン製、商品名KF-8010)7.47g (0.009mol)を加え、1時間程度攪拌してアミド酸オリゴマー溶

液を得た。

### 【0206】

得られたアミド酸オリゴマー溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、5000Paの圧力で2時間減圧乾燥し、25.0gのイミドシロキサンオリゴマー（ISO）を得た。得られたISOの分子量Mwは9060であった。

### 【0207】

次に、得られたISO 18.12g（2mmol）をDMF 30gに溶解し、グリシジルメタクレート（和光純薬社製）0.994g（7mmol）、トリエチルアミン（和光純薬社製）0.2g（2mmol）、ラジカル安定剤（和光純薬製、商品名Q1301）を100mg加え、100℃で3時間加熱した。反応溶液をメタノールに投入し、再沈後、乾燥して18gの感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマー（感光性IMASO）を得た。得られた感光性IMASO 15gをジオキソラン35gに溶解させ、Sc（固形分濃度）=30%のワニス調製した。

### 【0208】

#### 〔感光性IMASOの合成例2〕

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、（2，2'ービス（4ーヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート）ー3，3'，4，4'ーテトラカルボン酸無水物17.3g（0.030mol）、DMF 30gを仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、4，4'ージアミノー3，3'ージカルボキシジフェニルメタン5.15g（0.018mol）をDMF 9gに溶解して加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シリコンジアミン（信越シリコーン製、商品名KF-8010）5.81g（0.007mol）を加え、1時間程度攪拌してアミド酸オリゴマー溶液を得た。

### 【0209】

得られたアミド酸オリゴマー溶液をフッ素樹脂コートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、5000Paの圧力で2時間減圧乾燥し、23.5gのISOを得た。得られたISOの分子量Mwは5460であった。

## 【0210】

次に、得られたISO 21.84 g (4 mmol) をDMF 35 g に溶解し、グリシジルメタクレート (和光純薬社製) 2.13 g (15 mmol)、トリエチルアミン (和光純薬社製) 0.2 g (2 mmol)、ラジカル安定剤 (和光純薬製、商品名Q1301) を100 mg 加え、100℃で3時間加熱した。反応溶液をメタノールに投入し、再沈後、乾燥して21 g の感光性IMASOを得た。得られた感光性IMASO 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、Sc (固形分濃度) = 30% のワニス を調製した。

## 【0211】

## 〔感光性IMASOの合成例3〕

共沸管 (エステル管またはデースターク蒸留管) および攪拌機を設置した500 ml のセパラブルフラスコに、2, 2-ビス [3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] プロパン 6.2 g (0.024 mol)、シリコンジアミン (信越シリコン製、商品名KF-8010) 7.47 g (0.009 mol)、DMF 30 g を仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、(2, 2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンジベンゾエート) -3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸無水物 17.3 g (0.030 mol) を一気に加えて約3分間攪拌した。さらに、トルエン 50 g、 $\beta$ -ピコリン 5 g を添加し、160℃に約3時間加熱した。なお、このとき水の発生は約2時間で停止するとともに、発生した水は1.1 ml であった。

## 【0212】

得られた反応溶液をメタノールに投入し、再沈後、乾燥して28.5 g のISOを得た。得られたISOの分子量Mwは10500であった。反応終了後、トルエンを留去した。

## 【0213】

得られたISO 21.0 g (2 mmol)、グリシジルメタクレート (和光純薬社製) 2.13 g (15 mmol)、トリエチルアミン (和光純薬社製) 0.2 g (2 mmol)、ラジカル安定剤 (和光純薬製、商品名Q1301) を100 mg 加え、100℃で3時間加熱した。反応溶液をメタノールに投入し、再沈後、乾

燥して 20.5 g の感光性 IMASO を得た。得られた感光性 IMASO 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、Sc (固形分濃度) = 30% のワニスを調製した。

#### 【0214】

##### 〔感光性 IMASO の合成例 4〕

共沸管 (エステル管またはディースターク蒸留管) および攪拌機を設置した 500 ml のセパラブルフラスコに、2, 2-ビス [3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル] トリフルオロプロパン 8.79 g (0.024 mol)、シリコンジアミン (信越シリコン製、商品名 KF-8010) 7.47 g (0.009 mol)、DMF 30 g を仕込み、攪拌機で攪拌して溶解させた。次に、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 8.83 g (0.030 mol) を一気に加え約 60 分間攪拌した。さらに、トルエン 50 g、 $\beta$ -ピコリン 5 g を添加し、160℃ に約 3 時間加熱した。なお、このとき水の発生は約 2 時間で停止するとともに、発生した水は 1.1 ml であった。

#### 【0215】

得られた反応溶液をメタノールに投入し、再沈後、乾燥して、23 g の ISO を得た。得られた ISO の分子量 Mw は 8600 であった。反応終了後、トルエンを留去した。

#### 【0216】

得られた ISO 17.2 g (2 mmol)、グリシジルメタクレート (和光純薬社製) 2.133 g (15 mmol)、トリエチルアミン (和光純薬社製) 0.2 g (2 mmol)、ラジカル安定剤 (和光純薬製、商品名 Q1301) を 100 mg 加え、100℃ で 3 時間加熱した。反応溶液をメタノールに投入し、再沈後、乾燥して 17 g の感光性 IMASO を得た。得られた感光性 IMASO 15 g をジオキソラン 35 g に溶解させ、Sc (固形分濃度) = 30% のワニスを調製した。

#### 【0217】

##### 〔実施例 1〕

次に示す (A) ~ (C) の成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、PET



フィルム上にバーコーターで塗布して乾燥することにより、Bステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シート（積層体）を作製した。

(A) 合成例1で合成した感光性IMASO . . . . . 50重量部

(B) (メタ) アクリル系化合物

ビスフェノールA EO変性 ( $m+n \div 30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業(株) 製、商品名NKエステルA-BPE-30) . . . . . 5重量部

ビスフェノールA EO変性 ( $m+n \div 4$ ) ジアクリレート (東亜合成(株) 製、商品名アロニックスM-211B) . . . . . 10重量部

(C) 副成分

(C-1) 難燃剤

第一工業製薬製、商品名BR-42M (ハロゲン含有メタクリレート) . . . . . 35重量部

(C-2) 光反応開始剤

3, 3', 4, 4' -テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン . . . . . 1重量部

(C-3) 増感剤

4, 4' -ジエチルアミノベンゾフェノン . . . . . 1重量部

<物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて上述の試験を行ったところ、現像性は、 $100\mu m\phi$ の微細な穴および $100\mu m/100\mu m$ のラインが現像でき、合格であった。また、接着強度は $500Pa \cdot m$ であり、難燃性試験は合格であった。また、半田耐熱性は、 $270^{\circ}C$ 、1分間ディップ後のサンプルは、常態・吸湿サンプルともに、剥がれ、変色などの異常は観察されなかった。また、30秒ディップ可能温度は、常態・吸湿サンプルともに $340^{\circ}C$ であった。さらに、耐マイグレーション性は、1000時間後、抵抗値は $10^9\Omega$ 以上を保持し、デンドライトは観察されなかった。絶縁抵抗は、 $4 \times 10^{14}\Omega$ であった。

【0218】

## 〔実施例 2〕

次に示す (A) ~ (C) の成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、PET フィルム上にバーコーターで塗布して乾燥することにより、B ステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。この PET フィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シート（積層体）を作製した。

(A) 合成例 2 で合成した感光性 IMASO . . . . . 50 重量部

(B) (メタ) アクリル系化合物

ビスフェノール A EO 変性 ( $m+n \div 30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製、商品名 NK エステル A-BPE-30) . . . . . 5 重量部

ビスフェノール A EO 変性 ( $m+n \div 4$ ) ジアクリレート (東亜合成 (株) 製、商品名 アロニックス M-211B) . . . . . 10 重量部

(C) 副成分

(C-1) 難燃剤

第八化学工業製、商品名 PX-200 (リン酸エステル) . . . . . 20 重量部

第八化学工業製、商品名 MR-260 (ジフェニル-2-メタクロイルオキシエチルホスフェート) . . . . . 15 重量部

(C-2) 光反応開始剤

ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキシド . . . . . 1 重量部

2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルメタン-1-オン . . . . . 0.5 重量部

## &lt;物性の評価&gt;

得られた感光性ドライフィルムレジストについて上述の試験を行ったところ、現像性は、 $100\mu\text{m}\phi$  の微細な穴および  $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$  のラインが現像でき、合格であった。また、接着強度は  $500\text{Pa}\cdot\text{m}$  であり、難燃性試験は合格であった。また、半田耐熱性は、 $270^\circ\text{C}$ 、1 分間ディップ後のサンプルは、常態・吸湿サンプルともに、剥がれ、変色などの異常は観察されなかった。ま

た、30秒ディップ可能温度は、常態・吸湿サンプルともに350℃であった。さらに、耐マイグレーション性は、1000時間後、抵抗値は $10^9\Omega$ 以上を保持し、デンドライトは観察されなかった。絶縁抵抗は、 $5 \times 10^{14}\Omega$ であった。

## 【0219】

## 〔実施例3〕

次に示す(A)～(C)の成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、PETフィルム上にバーコーターで塗布して乾燥することにより、Bステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シート(積層体)を作製した。

(A) 合成例3で合成した感光性IMASO . . . . . 50重量部

(B) (メタ) アクリル系化合物

ビスフェノールA EO変性 ( $m+n \div 30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-30) . . . . . 5重量部

ビスフェノールA EO変性 ( $m+n \div 4$ ) ジアクリレート (東亜合成(株)製、商品名アロニックスM-211B) . . . . . 10重量部

(C) 副成分

(C-1) 難燃剤

大塚化学社製、商品名SPE-100 (ホスファゼン化合物) . . . . . 15重量部

第一工業製薬製、商品名BR-30 (含ハロゲンアクリル化合物) . . . . . 20重量部

(C-2) 光反応開始剤

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド . . . . . 1重量

ビス( $\eta^5$ -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム . . . . . 1重量部

<物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて上述の試験を行ったところ、現像性は、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。また、接着強度は $500\text{Pa}\cdot\text{m}$ であり、難燃性試験は合格であった。また、半田耐熱性は、 $270^\circ\text{C}$ 、1分間ディップ後のサンプルは、常態・吸湿サンプルともに、剥がれ、変色などの異常は観察されなかった。また、30秒ディップ可能温度は、常態・吸湿サンプルともに $345^\circ\text{C}$ であった。さらに、耐マイグレーション性は、1000時間後、抵抗値は $10^9\Omega$ 以上を保持し、デンドライトは観察されなかった。絶縁抵抗は、 $7\times 10^{14}\Omega$ であった。

### 【0220】

#### 〔実施例4〕

次に示す(A)～(C)の成分を混合して感光性樹脂組成物を調製し、PETフィルム上にバーコーターで塗布して乾燥することにより、Bステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に保護フィルムをラミネートして三層構造シート(積層体)を作製した。

(A) 合成例4で合成した感光性IMASO . . . . . 50重量部

(B) (メタ)アクリル系化合物

ビスフェノールA EO変性 ( $m+n\div 30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製、商品名NKエステルA-BPE-30) . . . . . 5重量部

ビスフェノールA EO変性 ( $m+n\div 4$ ) ジアクリレート (東亜合成(株)製、商品名アロニックスM-211B) . . . . . 10重量部

(C) 副成分

(C-1) 難燃剤

第一工業製薬製、商品名BR-42M (ハロゲン含有メタクリル化合物) . . . . . 35重量部

(C-2) 光反応開始剤

ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキシド . . . . . 1重量部

<物性の評価>

得られた感光性ドライフィルムレジストについて上述の試験を行ったところ、現像性は、 $100\mu\text{m}\phi$ の微細な穴および $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ のラインが現像でき、合格であった。また、接着強度は $500\text{Pa}\cdot\text{m}$ であり、難燃性試験は合格であった。また、半田耐熱性は、 $270^\circ\text{C}$ 、1分間ディップ後のサンプルは、常態・吸湿サンプルともに、剥がれ、変色などの異常は観察されなかった。また、30秒ディップ可能温度は、常態・吸湿サンプルともに $335^\circ\text{C}$ であった。さらに、耐マイグレーション性は、1000時間後、抵抗値は $10^9\Omega$ 以上を保持し、デンドライトは観察されなかった。絶縁抵抗は、 $2\times 10^{14}\Omega$ であった。

### 【0221】

#### 〔比較例1〕

上記(A)感光性IMASOの代わりにメタアクリル酸の共重合体(メタクリル酸メチル57重量%、メタアクリル酸23重量%、アクリル酸ブチル10重量%の三元共重合体)のメチルエチルケトン溶液(固形分濃度32%、重量平均分子量85000)50重量部を用いた以外は、実施例1と同様にして感光性ドライフィルムレジストを含む3層構造シートを得た。

### 【0222】

#### ＜物性の評価＞

得られた感光性ドライフィルムレジストについて上述の試験を行ったところ、燃焼性は、炎をあげて燃焼し、規格UL94V-0に不合格であった。一方、現像性試験を行ったところ、 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像でき、合格であった(ただし、この際の現像液は1%炭酸ナトリウム水溶液で行った)。接着強度は $400\text{Pa}\cdot\text{m}$ であった。また、半田耐熱性は、 $270^\circ\text{C}$ 、1分間ディップ後のサンプルは、常態・吸湿サンプルともに、剥がれ、変色などの異常は観察されなかったが、吸湿サンプルには膨れが観察された。また、30秒ディップ可能温度は、常態サンプルでは $270^\circ\text{C}$ 、吸湿サンプルでは $260^\circ\text{C}$ であった。さらに、耐マイグレーション性は、400時間後短絡し、デンドライトが観察された。絶縁抵抗は、 $2\times 10^{12}\Omega$ であった。

### 【0223】

#### 【発明の効果】

以上のように、本発明では、感光性イミド（メタ）アクリルシロキサンオリゴマーは、既にイミド化したものを用いるとともに、所定の範囲内でこれに（メタ）アクリル系化合物を配合している。そのため、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸のようにイミド化する必要がなく、250℃以上の高温に長時間曝す必要がなくなる。そのため、銅箔あるいはポリイミド以外の部分が劣化することを回避することが可能となり、優れた諸物性を有する感光性樹脂組成物および感光性カバーレイフィルムを得ることができる。

#### 【0224】

したがって、本発明は、FPC等のプリント配線板を製造する産業、例えば電子部品用の樹脂材料を製造する樹脂産業分野に好適に用いることができるだけでなく、このようなプリント配線板を用いる電子機器の産業分野に好適に用いることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

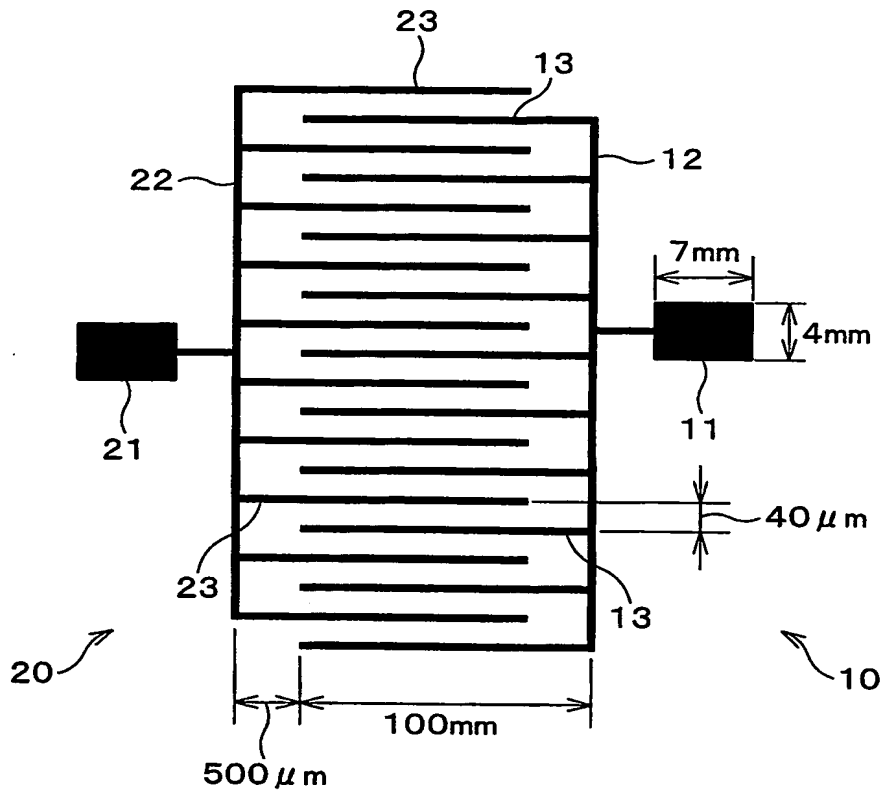
本発明にかかる感光性ドライフィルムレジストの積層対象物の一例である、FPCに形成されている櫛型の銅パターン回路の一例を示す平面図である。

#### 【符号の説明】

- |       |      |
|-------|------|
| 10・20 | 櫛型回路 |
| 11・21 | 電極端子 |
| 12・22 | 幹ライン |
| 13・23 | 枝ライン |

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 十分な機械強度を有しつつ、耐熱性に優れ、さらに加工性、接着性に優れ、製造工程の簡潔化が可能で、イミド化が不要な感光性樹脂組成物およびそれを用いた感光性ドライフィルムレジスト並びにその利用方法を提供する。

【解決手段】 必須成分として、(A) 感光性イミド(メタ)アクリルシロキサンオリゴマーおよび(B) 不飽和二重結合を2個以上有する(メタ)アクリル系化合物を含んでおり、上記(A) 感光性イミド(メタ)アクリルシロキサンオリゴマー100重量部に対して、上記(B) (メタ)アクリル系化合物を5～200重量部の範囲内で含んでいる。さらに、(C) 副成分として、難燃剤を含むことが好ましい。

【選択図】 なし



特願 2 0 0 3 - 1 2 4 0 2 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 0 9 4 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社